DIE NATURWISSENSCHAFTEN

16. Jahrgang | 14. Dezember 1928 | Heft 50

FRITZ HABER

ZUR FEIER SEINES

SECHZIGSTEN GEBURTSTAGES

Inhalt:

Fritz Haber zum sechzigsten Geburtstag. Von Richard Willstätter, München . . 1053

Fritz Haber im Karlsruher und Dahlemer Laboratorium. Von H. Freundlich, Berlin-Dahlem 1060

Fritz Habers Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie und Elektrochemie. Von v. Hevesy, Freiburg i. Br., und Otto Stern, Hamburg 1062

Die Bedeutung Fritz Habers für die technische Chemie und die chemische Technik. Von Ernst Terres, Braunschweig 1068

Zur Geschichte der Herstellung des synthetischen Ammoniaks. Von Robert le Rossignol. Harrow 1070

Fritz Habers Bedeutung für die Landwirtschaft. Von M. v. Wrangell, Hohenheim (Fürstin Andronikow) 1071

Fritz Habers Arbeiten über Anregung und Ionisierung durch chemische Reaktionen. Von J. Franck, Göttingen 1075

Fritz Haber zum sechzigsten Geburtstag.

Von Richard Willstätter, München.

Fritz Habers sechzigster Geburtstag ist ein Gedenktag nicht für die Fachwelt allein. Chemie und Physik, Industrie und Landwirtschaft, Kriegskunst und Wissenschaftspflege verdanken seiner schöpferischen Kraft reiche Förderung. Deutschland soll in Fritz Haber einen seiner geistigen Führer dankbar ehren.

Dieses Heft der „Naturwissenschaften" ist bestimmt, die Glückwünsche der Freunde, die Verehrung der Fachgenossen auszudrücken und es soll zugleich diesen und jenen Abschnitt aus dem fruchtbaren Lebensinhalt des Sechzigjährigen, diese und jene Seite seiner Vollblutnatur beleuchten. Nicht vermag es indessen, den ganzen wissenschaftlichen Ertrag seines Lebens zusammenzufassen und anschaulich zu machen. Haber, auf der Höhe wissenschaftlicher Leistung unermüdet, steht vor großen Aufgaben im Schaffen und im Anregen, und die Wirkung seiner Anregungen ist in vollem Fließen. Die Auswirkungen seiner Arbeit zählen zu den günstigsten Faktoren der deutschen Wirtschaft in der Nachkriegszeit. In einzigartiger Weise hat dieses Mitglied unserer Preußischen Akademie der Wissenschaften den Sinn erfüllt, den Leibniz[1] der zu gründenden Churf. Societät im Jahre 1700 vorgeschrieben: „theoriam cum praxi zu vereinigen, und nicht allein die Künste und Wissenschaften, sondern auch Land und Leute, Feldbau, Manufacturen und Commercien, und mit einem Wort, die *Nahrungsmittel* zu verbessern".

Fritz Haber wurde am 9. Dezember 1868 in Breslau als Sohn eines angesehenen Kaufmanns, des Stadtältesten Siegfried Haber, geboren; die Mutter verlor er schon im ersten Monat seines Lebens. Die Schulbildung empfing Fritz am humanistischen Gymnasium zu St. Elisabeth. Schon frühzeitig äußerte sich seine Begabung und seine Vielseitigkeit in chemischen Versuchen, in literarischen Neigungen und in Beschäftigung mit der Kantschen Philosophie. Im Herbst 1886 widmete sich der noch nicht Achtzehnjährige dem Studium der Chemie. An der Universität Berlin, wo er das erste Semester und nur dieses verbrachte, lehrten Helmholtz und Hofmann. Helmholtz sprach in der Vorlesung leise und wenig und rechnete an der Tafel; sein Kolleg war zu schwierig. Hofmanns Vorlesung war ein elegantes Theater, sie verband vorbildliche Experimente mit beschreibendem Text, ohne viel Nachdenken oder Arbeit zu fordern. Eine gute Vorlesung soll größere Anforderungen stellen, ohne für den Anfänger zu schwer zu sein. Haber verließ Berlin; der Ruhm Bunsens zog ihn an, aber auch die Heidelberger Semester, das zweite bis vierte, brachten Enttäuschungen. Bunsen war sechsundsiebzigjährig. Der analytische Unterricht war erstarrte Tradition, die buchstabengetreu aufzunehmen war. Die Handgriffe wurden als das Wesentliche geübt. Unter welchem Winkel der Tiegel beim Veraschen zu neigen war, galt als erheblich. Zwei große Arbeitssäle umfaßte das Laboratorium, Bunsen versah den einen, Pawel den anderen. Organische Chemie wurde nicht gepflegt, ein Nachwuchs von selbständigen Dozenten im Institut nicht geduldet. Auf das Niveau des chemischen Studiums drückte es, daß Heidelberg als eine der wenigen Hochschulen keine chemische Dissertation für die Doktorprüfung forderte. Große Anziehungskraft übte Königsbergers Vorlesung über Differential- und Integralrechnung aus.

Im Einjährigenjahr bei der Artillerie in Breslau wurden Philosophievorlesungen in Reithosen gehört. Haber wandte sich dann der organischen Chemie zu, die sich ihm an der Charlottenburger Technischen Hochschule durch Carl Liebermanns Vorlesung als eine neue Welt erschloß. Anregend war auch O. N. Witts Vortrag über die chemische Technologie der Faserstoffe. Der Professor für Technologie war F. R. Weber, sein Unterricht wertlos. Damals besaß die Technische Hochschule wie die Universität Berlin je ein Ordinariat für chemische Technologie. Heute wäre eines zu wenig, es scheint keines mehr zu existieren. Nach drei Semestern promovierte Haber mit einer Dissertation über Derivate des Piperonals an der Universität Berlin zusammen mit seinem Freunde Abegg. Hofmann, Rammelsberg, Kundt und Dilthey waren Examinatoren; in der Philosophie ging es glänzend, aber das Prädikat verdarb Unkenntnis der Widerstandsmessung von Elektrolyten. In der Folge ließ sich Haber leider durch Liebermann davon abbringen, nach Leipzig zu Ostwald zu gehen, dessen neues Institut für physikalische Chemie in Blüte stand und jedem Anregungen mitgab. Er trat im Frühjahr 1891 in die Industrie über und bekleidete, um zu sehen und zu lernen, in rascher Folge Stellungen in Budapest in einer Fabrik von Spiritus und Melassepottasche, dann in Sczakowa in Galizien in der ersten österreichischen Ammoniaksodafabrik, darauf in der Zellstoffabrik Feldmühle. Unbefriedigt infolge seines Mangels an Überblick über technische Vorgänge, suchte Haber für ein weiteres Semester die Eidgenössische Polytechnische Schule in Zürich

[1] A. Harnack, Geschichte der Kgl. Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, I. Bd., 1. Hälfte, Berlin (1900), S. 81.

auf, wo LUNGE die anorganische Technologie und analytische Methodik lehrte. Es folgte ein halbes Jahr kaufmännischer Tätigkeit im väterlichen Farben- und Chemikaliengeschäft, bis FRITZ HABER im Herbst 1892 wieder und endgültig zur wissenschaftlichen Arbeit zurückkehrte. Freundschaft mit dem Physiker CZAPSKI führte ihn an die Universität Jena, wo er drei Semester im Laboratorium von LUDWIG KNORR verbrachte. Eine wichtige Abhandlung von KNORR und HABER[1] über die Konstitution des Diacetbernsteinsäureesters war die Frucht dieser Arbeit. Sie hat HABER nicht befriedigt. Seine tiefe Neigung zur organischen Chemie ließ ihn sein ganzes Leben lang für alle großen Fragen dieser Wissenschaft Aufnahmefähigkeit und Begeisterung behalten. Aber die Hilfsarbeit, die so viele von uns freut, blieb ihm gleichgültig und fremd. Vom Streben „rerum cognoscere causas" erfüllt, mag er bei der langwierigen Kleinarbeit speziell auf organisch-chemischem Gebiete ungeduldig geworden sein. „Ich empfinde meist bei der Lektüre eines Heftes ... den Eindruck, daß der ganze Betrieb auf einer Massensuggestion beruht, indem ihrer so viele geworden sind, die ein Präparat machen können, daß sie sich gegenseitig von der Nützlichkeit und tiefen Bedeutung ihres Tuns überzeugen, obwohl es im Grunde ein unverdauliches und ideenarmes Gekoch ist, was sie erzeugen." So schrieb mir HABER (Januar 1911) in einem seiner ersten Briefe. Mir ist es anders ergangen. Mit welch naiver Überschätzung der kleinen Einzelergebnisse, mit welch leidenschaftlicher Freude und Einseitigkeit hab' ich einst oxydiert und reduziert, addiert und substituiert. Wie hab' ich die Körper geliebt, freilich doch auch zumeist als Hilfsmittel für einen größeren Zweck, Reaktionsprobleme oder Konstitutionsforschung. Vielleicht hat HABER nicht den rechten Lehrer in der organischen Chemie gefunden, aber hätte er ihn gefunden, der Weg zur physikalischen Chemie, den er zu gehen bestimmt war, wäre noch mehr Umweg geworden.

BAEYER sagte einmal, an sein Leben denkend, zu mir: „Von einer Gelehrtenbiographie ist nur der Anfang bemerkenswert." Bei FRITZ HABER wäre es zu früh, hier aufzuhören. Folgen wir ihm nach Karlsruhe, wohin ihn nichts anderes als ein ungeschickter Zufall im Frühjahr 1894 führte. Der Zufall war lebensbestimmend, Karlsruhe hielt den so Beweglichen und Unternehmenden 17 Jahre lang fest. Hier fand er den Weg zur physikalischen Chemie und Physik ganz und gar ohne Lehrer und Hilfe, ein wahrer Autodidakt. So sind wir alle Autodidakten, die wir im Schaffen etwas erreichen. Je stärker unsere Lehrer auf uns wirken, desto schwieriger und langsamer streifen wir ihren Einfluß gänzlich ab und entwickeln das Eigene. Was nützen uns die Lehrer? Darüber ist so viel zu sagen, ich will es lieber in meinen Lebenserinnerungen aufzeichnen, wie ich alles meinem Lehrer verdanke, nur nicht meinen Weg in der Chemie.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1151 (1894).

In Karlsruhe fand HABER im chemisch-technischen Institut bei BUNTE eine Assistentenstelle. Er behielt sie 12 Jahre. Freilich brachte die Stelle kaum mehr erhebliche Beanspruchung mit sich, seitdem ihn (1900) ein eigenes elektrochemisches Laboratorium für seine Erfolge in dieser Disziplin belohnte. Im Frühjahr 1896 habilitierte sich HABER an der Technischen Hochschule mit einer Schrift „Experimentaluntersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen" (München, bei R. Oldenbourg), 1898 wurde er außerordentlicher Professor und übernahm von PAUL FRIEDLÄNDER, der nach Wien an das Gewerbemuseum berufen worden, die Lehraufträge für Färberei und Farbstoffe, dazu einen Lehrauftrag für Gaschemie neben der freiwilligen Vorlesung über technische Elektrochemie. Ein halbes Dutzend eigener Schüler, meist aus fremden Ländern, besetzte alle Plätze, die sein Laboratorium zu vergeben hatte. Das alles war nicht viel Belastung für den jungen FRITZ HABER. BUNTE hat vorhergesehen, diese Assistentenzeit mit ihrer Selbständigkeit und den für gering angesehenen Verpflichtungen werde HABER einmal als seine glücklichsten Jahre ansehen. Darin hat er wohl recht behalten. Es war eben die Zeit der Hoffnungen und des Aufstiegs. Es waren Jahre erstaunlicher Vielseitigkeit und steigender, bald ungewöhnlicher Fruchtbarkeit. 1898 erschien das Buch „Grundriß der technischen Elektrochemie", 1905 die „Thermodynamik technischer Gasreaktionen". So rasch erhob sich der junge Forscher zu einem Standort, der neue, weite Gebiete beherrschte. Die gastechnische Richtung des BUNTEschen Laboratoriums prägte sich aus in gasanalytischen Arbeiten und in den Untersuchungen über die Theorie der pyrogenen Reaktionen aliphatischer Kohlenwasserstoffe[1], über Leuchtgasverbrennung[2], über das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Bestimmung der Flammentemperaturen[3], über die Zersetzung der Gase in sehr heißen Flammen[4], über den Innenkegel der Bunsenflamme[5]. Die Vorliebe für die Flammenreaktionen ist für die Entdeckungen HABERS bis zum sechzigsten Geburtstag und wohl darüber hinaus bestimmend geworden. Die organische Chemie verdankt den Untersuchungen über elektrolytische Reduktionen (1898 bis 1900)[6] die Aufklärung des Reduktionsganges der Nitrokörper, die allgemein als HABERsches Schema bezeichnet wird, Nachweis von Nitrosobenzol als

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 2691 (1896).

[2] F. HABER und A. WEBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 3000 (1896) und **30**, 145 (1897).

[3] F. HABER und F. RICHARDT, Z. anorg. u. allg. Chem. **38**, 5 (1903/04).

[4] F. HABER und R. LE ROSSIGNOL, Z. physik. Chem. **66**, 181(1909); F. HABER und H. J. HODSMAN, Z. physik. Chem. **67**, 343 (1909).

[5] Z. physik. Chem. **68**, 726 (1909/10).

[6] Z. physik. Chem. **32**, 193 (1900) und Z. angew. Chem. **1900**, 433; F. HABER und C. SCHMIDT, Z. physik. Chem. **32**, 271 (1900).

Primärprodukt der Reduktion, von Azoxybenzol als Kondensationsprodukt aus Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin. Der theoretischen Chemie lieferte diese Arbeit über elektrolytische Reduktionen den Nachweis, im Widerspruch zur Knickpunktstheorie, des stetigen logarithmischen Zusammenhangs von Stromstärke und Spannung bei Reduktionsvorgängen von Depolarisatoren. Eine Entdeckung auf dem Gebiete der anorganischen Chemie war die präparative Darstellung des reinen Kohlenstoffs aus Carbonaten durch Elektrolyse[1]. In die Textilchemie schlug ein die Arbeit „Über ein neues Zeugdruckverfahren. Der textile Flachdruck", die 1902 in der neuen Zeitschrift für Farben- und Textilchemie erschien[2]. Die Veröffentlichungen verteilten sich auf mehr als zwölf Zeitschriften. Wollte ich auch nur von den wichtigsten die Titel anführen, wollte ich auch nur einige genauer würdigen, so würde der Rahmen dieser Schilderung gesprengt, die vor allem dem Lebensgang und der Persönlichkeit unseres Jubilars gilt. Um wieviel mehr tut solche Beschränkung not für den folgenden, den fruchtbarsten Abschnitt seiner Laufbahn.

Beim Weggang LE BLANCS nach Leipzig im Jahre 1906 fiel endlich und geradezu selbstverständlich die ordentliche Professur für physikalische Chemie dem Gelehrten zu, dem achtunddreißigjährigen, dem sich nun zum ersten Male ein Lehramt, eine Lebensstellung bot. Es war ein schwieriger Aufstieg, der FRITZ HABER nun neben die beiden großen Chemielehrer der Technischen Hochschule in Karlsruhe führte, ENGLER und BUNTE, die der Assistent in seiner Produktivität, in der Breite und Tiefe der Leistung schon so weit überflügelt hatte.

Von CARL ENGLER und HANS BUNTE sprach HABER stets mit großer Bescheidenheit, treu seinem ursprünglichen Verhältnis zu den viel älteren Männern, den Vorgesetzten, mit feiner Einfühlung in die Eigenart, in das schöne Menschentum jener Gelehrten und mit tiefer Empfindung von Dankbarkeit. Ein Kabinettstück liebevoller, warmer Porträtkunst ist ein Aufsatz HABERS zu ENGLERS achtzigstem Geburtstag[3]. Wärme und veredelnde Auffassung, das sind auch die Kennzeichen anderer biographischer Schriften aus HABERS Feder. Sie zeigen in jedem Forscher das Gute und Große, das Unvergängliche. Wo die Wahrheitsliebe zwingt, Schwächen und Fehler zu erwähnen, geschieht es so schonend, daß man, um ihre Andeutung zu verstehen, den Dargestellten und den Darsteller gut kennen muß. HABERS biographische Skizzen sind keine Photographien, sie sind impressionistisch, aus großem Abstand gesehen. Wenn es nicht immer gewiß ist, ob sie lebenswahr sind, immer sind sie echte HABERS.

In Karlsruhe schloß HABER (1901) die Ehe mit Fräulein Dr. CLARA IMMERWAHR, einer hochbegabten Schülerin ABEGGS, einer gemütvollen Frau und trefflichen Hausfrau. Aus der Ehe stammt der Sohn HERMANN, den ein enges Verhältnis mit dem Vater verbindet.

Als Privatdozent, als Junggeselle, hatte sich HABER einem geselligen Kreise angeschlossen, in dem sich seine Künstlernatur, seine poetische Begabung, seine Beredsamkeit und sein Sinn für Freundschaft glücklich entfalten konnten. Es war jener Kreis, in Karlsruhe ein Stück Schwabing, dem „Onkel König" präsidierte, der Geschichtsprofessor DAUBER vom Karlsruher Gymnasium; die beiden HAUSRATH, der Gymnasialprofessor und der Forstwissenschaftler, der Gymnasialprofessor MARX, der Maler Graf KALCKREUTH und einige andere Künstler gehörten dazu. Das war jener Stammtisch, über dem ein Horn mit dem Schilde schwebte: „An diesem Tische darf *etwas* gelogen werden." An wieviel solchen Tischen ist unser Freund in seinem Leben gesessen! Das sind die Tische, von denen seine wohlgereimten, ungereimten Ansichtskarten zu uns kommen. Das sind die Tische, an denen er die Geschichte vom Dorfbrunnen in Alvaneu zu erzählen pflegt. Nach heißer Wanderung sei er mit brennendem Durst an diesen Brunnen gekommen und zugleich mit ihm ein gewaltiger Ochse. Beide tauchten den Kopf in das kühle Wasser und da widerfuhr es den Durstigen, daß sie die Köpfe verwechselten. Und seitdem . . .

Dieser Tischgesellschaft und anderen Karlsruher Freunden, besonders aus den schweren Jahren des Aufstiegs, hat HABER fürs Leben Anhänglichkeit und Freundschaft bewahrt. Tiefe Ergebenheit bewies er auch immer der Großherzogin Luise. Kein Freund ist so anregend, so hilfreich, so warm mitempfindend wie HABER. Mir wurde die erste flüchtige Begegnung mit ihm zuteil bei dem Versuche der Eidgenössischen Technischen Hochschule, HABER als Nachfolger LUNGES zu gewinnen. Zum freundschaftlichen Verkehr konnte sich unsere Beziehung erst in Dahlem entwickeln, in den benachbarten Kaiser Wilhelm-Instituten und den benachbarten Wohnhäusern; nur unsere Hunde nahmen an der Freundschaft nicht teil. Bald bot mir FRITZ HABER das Du an, damit wir bei unseren Meinungsverschiedenheiten uns freier ausdrücken könnten. Unser persönliches Verhältnis macht mich befangen, wenn ich versuche, ihm diese biographische Skizze zu widmen. Möge er sich — keine Eile! — in seinem Nekrolog für mich milde revanchieren.

Das Lustrum von der Übernahme der Professur für physikalische Chemie bis zum Abschied von Karlsruhe war die Glanzzeit HABERS. In dieser Zeit erzwang sein Reichtum an künstlerischer Phantasie, nämlich an Einfallskraft und Gestaltungsvermögen, die bahnbrechenden Leistungen. Mit theoretischer Vertiefung und mit Beherrschung der feinsten physikalischen Methodik vereinigte sich die Kraft der Organisation von wissenschaft-

[1] F. HABER und ST. TOLLOCZKO, Z. anorg. u. allg. Chem. **41**, 407 (1904).
[2] l. c. S. 10 (1902).
[3] Chemiker-Ztg **46**, 2 (1922).

licher Arbeit in großem Stil. Das ganze Laboratorium belebte ein unerschöpflicher Strom von Anregungen. Zwanzig, dreißig, bald über vierzig Mitarbeiter aus allen Ländern scharten sich um den Professor, den Schwierigkeiten lockten, wenn sie unüberwindlich schienen, den nur Routinearbeit und Analogiesachen abstießen. Es gab keine Einseitigkeit. Jeder Fortschritt auf jedem Gebiet der Chemie und der experimentellen wie der theoretischen Physik wurde mit Begeisterung aufgenommen. „Ich freue mich über alles, was mein Können übersteigt und bin glücklich, wenn ich bewundern kann", schrieb mir HABER in jener Zeit.

In diesem Zeitabschnitt entstanden die Arbeiten über die Knallgaskette[1] und über „Feste Eletrolyte, ihre Zersetzung durch den Strom und ihr elektromotorisches Verhalten in galvanischen Ketten", die eine große Abhandlung[2] in DRUDES Annalen der Physik zusammenfaßte. Heute ist es wohl schon selbstverständlich geworden, was damals neuartig war. Es war erkannt, daß die GROVEsche Kette, der Hunderte von Arbeiten gegolten hatten, nicht das genaue Maß der freien Energie der Wasserbildung darstellt. Zum ersten Male gelang es, mit Glas und Porzellan als Elektroden exakt eine solche galvanische Kette zu bauen. Auch die galvanischen Ketten aus festen und flüssigen Salzen, bei denen die Kraft nicht an den Elektroden ihren Sitz hat, erweiterten die älteren Vorstellungen an einem wesentlichen Punkte. In den gleichen Zusammenhang gehört die Abhandlung über die elektrischen Phasengrenzkräfte[3], die auch im Hinblick auf physiologische Vorgänge besondere Beachtung verdient. Diese scheint freilich, wenn man nach den Lehrbüchern urteilen darf, jenen Arbeiten HABERS nicht in genügendem Maße zuteil geworden zu sein. Eine große Entwicklung nahm ihren Ausgang von den gemeinsam mit G. JUST unternommenen Untersuchungen[4] über den Austritt negativer Elektronen aus reagierenden Metallen. HABERS Vortrag[5] „Elektronenemissionen bei den chemischen Reaktionen" auf der Karlsruher Naturforscherversammlung im Herbst 1911 war sein Abschied von der liebgewordenen zweiten Heimat.

HABERS Ruhm gründet sich vor allem auf die große Reihe von Arbeiten über die Reaktionen des Stickstoffs. In jener Zeit, die nach den ersten bedeutenden Erfolgen von BIRKELAND und EYDE die Lösung des Stickstoffproblems in der Luftverbrennung suchte, verfolgte HABER die Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen[1], im Lichtbogen unter Druck[2], mit elektrischen Wechselstromentladungen größter Frequenz[3]. Aber HABER mißtraute frühzeitig der Weiterentwicklung dieser Methode. Er sah sie durch die Erfahrung gesperrt, daß bei der Verbrennung des Stickstoffs nur etwa ein Dreißigstel der elektrischen Energie in chemische Energie umgesetzt wird. Den zweiten Weg der Stickstoffbindung, die Reduktion, hatten A. FRANK und N. CARO schon mit großem Erfolge betreten durch die indirekte Vereinigung des Stickstoffs mit Wasserstoff, nämlich die Bindung von Stickstoff an Calciumcarbid. Unbekannt war aber der freiwillige Zusammentritt der Elemente, die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff. Die Lösung dieses Problemes ist HABER nach vielen Vorarbeiten gemeinsam mit ROBERT LE ROSSIGNOL in den Jahren 1908 und 1909 durch Anwendung hoher Drucke, hoher Temperaturen und glücklich gewählter Katalysatoren gelungen[4]. Auf die Geschichte dieser Erfindung näher einzugehen, muß ich mir versagen, da sie durch HABERS hochgeschätzten Mitarbeiter selbst in den folgenden Blättern geschrieben werden soll. HABER hat darüber in seinem Nobelvortrag „Über die Darstellung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff" am 2. Juni 1920 zusammenfassend gesprochen[5].

Hatte die chemische Großindustrie die Versuche HABERS über die Stickoxydbildung bereitwillig gefördert, so stand sie der Hochdrucksynthese des Ammoniaks anfangs zögernd, mit geringem Vertrauen gegenüber[6]. Aber der augenfällige Erfolg der Synthese im Laboratoriumsversuch verhalf bald dem wuchtigen Antrieb, mit dem HABER für seine Methode warb, zur Geltung. Die Badische Anilin- und Sodafabrik übernahm die Erfindung aus den Händen des Gelehrten, und der kongeniale Industrielle CARL BOSCH entwickelte sie unter Überwindung beispielloser Schwierigkeiten in fünf Jahren zur größten chemischen Industrie. An der technischen Ausgestaltung seines Ammoniakverfahrens mitzuwirken, war HABER nicht beschieden. Aber als er die Leunawerke bei der Feier ihres zehnjährigen Bestehens zum ersten Male sah, da kündigten sich schon großartige weitere Auswirkungen der Hochdruckhydrierungsmethode an in der chemischen Veredlung des Wassergases zu Methylalkohol und höheren Alko-

[1] F. HABER und F. FLEISCHMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **51**, 245 (1906); F. HABER und G. W. A. FOSTER, ebenda S. 289; F. HABER und W. H. PATTERSON, ebenda, S. 356.

[2] Z. anorg. u. allg. Chem. **57**, 154 (1907/08); Ann. Physik (4), **26**, 927 (1908).

[3] F. HABER und Z. KLEMENSIEWICZ, Z. physik. Chem. **67**, 385 (1909).

[4] Ann. Physik (4) **30**, 411 (1909); Z. Elektrochem. **16**, 275 (1910).

[5] Verh. d. Ges. dtsch. Naturforsch. u. Ärzte **83** I, 215 (Leipzig 1911).

[1] F. HABER und A. KÖNIG, Z. Elektrochem. **13**, 725 (1907) und **14**, 689 (1908); dieselben und E. PLATOU, ebenda **16**, 789 (1910).

[2] F. HABER und W. HOLWECH, Z. Elektrochem. **16**, 810 (1910).

[3] F. HABER und E. PLATOU, Z. Elektrochem. **16**, 796 (1910).

[4] Z. Elektrochem. **19**, 53 (1913); D.R.P. 235421 vom 13. X. 1908, D.R.P. 238450 vom 14. IX. 1909, D.R.P. 223408 vom 2. IV. 1909, D.R.P. 229126 vom 15. VI. 1909.

[5] Les Prix Nobel 1919/20 und fünf Vorträge, S. 1 (1924).

[6] Fünf Vorträge, S. 11.

holen und in der zukunftsreichen Benzingewinnung aus hochsiedenden Ölen durch hydrierende Spaltung.

Der wissenschaftlichen Forschung nicht zum wenigsten verdankt unsere chemische Industrie ihre Blüte. Die gelehrte Arbeit lieferte und liefert die Keime für die großen neuen Entwicklungen der Technik. Möge sich der deutsche Gelehrte nie durch die trüben Erfahrungen, die bitteren Enttäuschungen, die ihn beim Verlassen der Studierstube erwarten, davon abhalten lassen, für die Entwicklung seiner Gedanken und seiner Entdeckungen zu nutzbringenden Erfindungen zu wirken und Opfer zu bringen. Nicht um Dankes und Geldes willen, dafür wäre es nicht der Mühe wert, sondern in LEIBNIZschem Sinne zur Hebung der Volkswohlfahrt.

Es war die Initiative des Berliner Bankiers LEOPOLD KOPPEL, durch die HABER im Herbst 1911, ein Jahr nach der Gründung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, als der erste ihr angehörende Gelehrte nach Berlin verpflanzt wurde, um das Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Koppelstiftung zu erbauen und zu leiten. Die feierliche Einweihung durch den Kaiser geschah zugleich mit der Eröffnung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie am 23. Oktober 1912. Das HABERsche Institut mit dem Vordergebäude am Faradayweg und dem Maschinensaal von 200 qm Fläche nach der van't Hoffstraße zu umfaßt mehr als ein Dutzend Laboratorien, meist für einzelne wissenschaftliche Arbeiter oder kleine Gruppen, und einen Vortragsraum, den einzigen in den Dahlemer Forschungsinstituten. Er ist im Laufe der Jahre zu einem Mittelpunkt wissenschaftlichen Lebens für die Physikochemiker und Physiker geworden, die von Berlin und von auswärts zu den angesehenen Kolloquien zusammenströmen.

Aus dem wissenschaftlichen Ertrag der Anfangszeit ragen die in den Jahren 1914 und 1915 in sieben Abhandlungen veröffentlichten Untersuchungen[1] über Ammoniak hervor, die Neubestimmung des Ammoniakgleichgewichts bei 30 Atmosphären Druck (S. TAMARU und CH. PONNAZ), ferner bei gewöhnlichem Druck (A. MASCHKE), die Bestimmung der Bildungswärme des Ammoniaks bei hoher Temperatur (S. TAMARU), bei gewöhnlicher Temperatur (S. TAMARU und L. W. OEHOLM), die Bestimmung der spezifischen Wärme des Ammoniaks (S. TAMARU), die Untersuchung der katalytischen Wirkung des Urans (H. C. GREENWOOD). Bei der Einweihung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie hatte der Kaiser den Instituten die Anregung gegeben, neue, bessere Schlagwetteranzeiger zu schaffen. Schon ein Jahr später, als im Maschinensaal des physikalisch-chemischen Instituts die Festsitzung zur Eröffnung des Kaiser Wilhelm-Insituts für Biologie stattfand, konnte Prof. HABER seinen gemeinsam mit Dr. LEISER konstruierten akustischen Anzeiger des Methangehalts, die „Schlagwetterpfeife"[1] vorführen. Sie läßt mit steigendem Gehalt an Grubengas rasch zunehmende Schwebungszahl und in der Nähe der Explosionsgrenze charakteristisches Trillern erkennen.

Der Ausbruch des Weltkriegs zerstörte die Muße des wissenschaftlichen Lebens in Dahlem. Es litt FRITZ HABER nicht mehr in der Ruhe des Laboratoriums. Frühzeitig, kaum viel später als RATHENAU, erkannte er die Gefahren unserer mangelnden Rohstoffversorgung. Von glühendem Patriotismus erfüllt, suchte der weitblickende Chemiker dem Vaterland zu nützen. Der Kaiser selbst ernannte den früheren Vizewachtmeister zum Hauptmann und ermöglichte ihm dadurch erst, der Militärbehörde seine Dienste zur Verfügung zu stellen. Als der Krieg begann und solange er dauerte, fehlte es ja bei uns an einer Vorbereitung und Organisation, um die technischen Kräfte ohne militärischen Rang zu erfassen und auszunützen. „Der auf die Truppenführung gerichtete Geist der Armee entbehrte der technischen Phantasie, die ihn die künftige Kriegsführung mit ihren technischen Erfordernissen hätte richtig erkennen lassen. Mangels dieser Phantasie war die Vorbereitung eine historische[2]."

HABER war Kriegsfreiwilliger während des ganzen Krieges, auch als Abteilungsvorstand im Preußischen Kriegsministerium. Als mich im Laufe der Demobilmachung, um Auskünfte über unseren Gasschutz zu verlangen, der Chef des englischen Gaskampfes, General HARTLEY, besuchte, der zwanzig Jahre früher bei mir Kolleg gehört hatte, da erzählte er mir von seinem Aufenthalt in einer niederrheinischen chemischen Fabrik. Der deutsche Industrielle wunderte sich im Verkehr mit dem englischen Offizier, so genaue chemische Kenntnisse bei ihm zu finden, und fragte ihn, ob denn alle englischen Offiziere derart mit der Chemie vertraut seien. HARTLEY, der Dozent in Oxford ist, antwortete: „Ich bin Chemiker und erst im Kriege Offizier geworden." „Wie ist das nur möglich," meinte der Geheime Kommerzienrat, „Sie sind General und bei uns ist HABER nur Hauptmann geworden!"

HABER hat die Chemie in den Dienst der Kriegsführung gestellt. Man erfährt darüber einiges aus zwei seiner im Jahre 1924 veröffentlichten „Fünf Vorträge", die von der Chemie im Kriege und der Geschichte des Gaskriegs handeln. Für die chemischen Kampfmittel waren natürlich in Deutschland keinerlei Vorbereitungen getroffen. Dem Gaskampf im Großen ging eine Vorbereitungszeit voraus, während deren gegen unsere Front und von unserer Front aus Reizstoffe und Gifte ohne Masseneinsatz zur Verwendung gelangten. „Die Geschichte der Kriegskunst rechnet den Beginn des Gaskampfes vom 22. April 1915." Dies war jener Tag von Ypern, an dem das HABERsche

[1] I. Z. Elektrochem. 20, 597 (1914); II. ebenda 21, 89 (1915); III. ebenda S. 128; IV. ebenda, S. 191; V. ebenda S. 206; VI. ebenda S. 228; VII. ebenda S. 241.

[1] Naturwiss. 1913, 1049.

[2] Fünf Vorträge, S. 27.

Gasblaseverfahren zum erstenmal die feindliche Linie überraschte und überwältigte. Eine Chlorwolke von 6 km Länge und 600—900 m Tiefe, aus Stahlflaschen in die Luft geblasen, trieb in die gegnerische Stellung bei Langemark und brach den zuvor unüberwindlichen Widerstand einer französischen Division. Bekanntlich ist der Erfolg nicht ausgenützt worden, da die militärischen Führer zu wenig Vertrauen auf das neue Kampfmittel setzten. Hatte HABER seit Anfang 1915 in beschränktem Maße die technische Verantwortlichkeit für die Anwendungen der Chemie im Kriege übernommen, so fiel ihm im darauffolgenden Jahre die volle Verantwortung für den Gaskampf zu. Der von ihm eingerichteten und geleiteten chemischen Abteilung des Preußischen Kriegsministeriums war für experimentelle Zwecke das Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie in Dahlem angegliedert, in dem bald ein großer Stab von Chemikern, Physikern und Pharmakologen in der Bearbeitung wissenschaftlicher und technischer Aufgaben der Offensive und Defensive zusammenwirkte. Immer neue Kampfstoffe wurden aufgefunden, neue Verfahren der Anwendung erprobt. Das Blaseverfahren ist, weil der Wind für die Anwendung an unserer Front meist ungünstig war, bald aufgegeben worden. Immer mehr wurde die Artillerie mit ihren Gasgeschossen zur Hauptgaswaffe; mindestens ein Viertel unserer Artilleriemunition war schließlich mit Gaskampfstoffen beschickt.

Die chemische Waffe war während des Krieges in der Presse des Auslands den lärmendsten Angriffen ausgesetzt, so wie die Kriegsgeschichte es von jeder neu auftretenden, den älteren Kampfmitteln überlegenen Waffe berichtet. Die Sachverständigen sind aber auf Grund der Erfahrungen darin einig geworden, daß sich die Gaswaffe, wie B. CROWELL, der amerikanische stellvertretende Staatssekretär des Krieges, in seinem amtlichen Berichte mitteilte, „nicht nur zu einer der wirksamsten, sondern zugleich zu einer der humansten Waffen ausgestalten läßt". Nur drei bis vier Prozent der Gaserkrankungen führten bei geeigneter Ausrüstung der Truppen zum Tode.

In der Tat entstand zwar auf deutscher Seite ein bedeutender Vorsprung in der Entwicklung aller neuen Methoden, aber es gab bei sämtlichen am Krieg beteiligten Völkern einen „Wettlauf in der Auswahl, der Massenerzeugung und der Massenverwendung der besten Gaskampfstoffe, der bis zum Schlusse des Krieges dauerte und die Gaswaffe nächst der Luftwaffe zur größten technischen Neuerung des Landkriegs werden läßt". Chemisches und technisches Können bedingte die Überlegenheit, Rohstoffmangel beschränkte den Erfolg.

Die HABERsche Organisation von Gaskampf, Gasschutz und Gasschulung ging im Laufe des Kriegs dazu über, aus dem Heere, in dem Professoren der Chemie als Gemeine, Unteroffiziere und Offiziere standen, die in immer wachsender Zahl benötigten wissenschaftlichen Kräfte auszulesen, während zu Anfang die freiwillige Leistung überwogen hatte. So ersuchte mich HABER im Sommer 1915 um eine private Gefälligkeit: ich sollte ihm den chemischen Teil des dringend nötig gewordenen Gasschutzes schaffen. Unterstützt von meinen Assistenten A. PFANNENSTIEL und F. WEIL, stellte ich den Dreischichteneinsatz unserer Gasmaske her und fand, selbst davon überrascht, im Hexamethylentetramin (Urotropin) und in einer weiteren Stickstoffverbindung spezifische Abfangmittel für die halogenhaltigen Reizstoffe und namentlich für Phosgen, auch neben Chlor.

HABER rief die Erprobung der Kampfmethoden vielfach an die Front. In den vordersten Stellungen bewies er Kaltblütigkeit, Unerschrockenheit, Todesverachtung, und mit ihm seine Mitarbeiter, besonders der Physiker J. FRANCK und der Chemiker F. KERSCHBAUM. Ganz und gar gehörte HABER der Pflicht. Ich erinnere mich an jenen Frühlingstag 1915, da er zu kurzem Besuche heimgekehrt war. Es war der Tag, an dem seine Gattin starb. Am selben Abend reiste der Hauptmann HABER an die Ostfront, wo er erwartet wurde.

Deutschland hat von der Chemie der Kampfgase eine friedliche Anwendung und nur diese in die Nachkriegszeit hinübergenommen. Die Kriegserfahrungen ermutigten zur Ausbildung von Methoden für die Bekämpfung tierischer und pflanzlicher Parasiten in großem Maßstab. Auch an der Entwicklung dieses Gebiets hatte HABER führenden Anteil. Schon im Frühjahr 1917 ist der „Technische Ausschuß für Schädlingsbekämpfung" gegründet und als eine zugleich wirtschaftsführende Behörde dem Preußischen Kriegsministerium angegliedert worden.

Nach dem Kriegsende und nach weiterer verantwortungsreicher amtlicher Betätigung in der Demobilisation stand HABER vor der Aufgabe, zum Alltag und zur wissenschaftlichen Arbeit zurückzufinden. Die ungeheuren Anforderungen der außergewöhnlichen Zeit hatten seine Kräfte in ungeahntem Maße entwickelt und ihn über die Verhältnisse des ruhigen Institutsbetriebs hinauswachsen lassen. War die Rückkehr möglich? Vom Gelehrten fordert seine Arbeit immer Geduld, nur selten Energie. Der Naturforscher hat den Erscheinungen nicht zu befehlen, er hat bescheiden an ihnen zu lauschen. Vermehrt wurde die Schwierigkeit für HABER durch die Erschütterung seiner Gesundheit, die durch die jahrelange Überanstrengung Schaden genommen hatte. Dazu kam dann in den Jahren der Inflation die Sorge um das Fortbestehen des Dahlemer Instituts, dessen Stiftungsvermögen verloren ging. Das war jene Zeit, in der in den Händen unserer großen Bankiers, ich nehme an, die Gesetzgebung zwang dazu, die Kapitalien unserer wissenschaftlichen und sonstigen gemeinnützigen Stiftungen zerrannen. Eine Ermutigung in drückender Zeit wurde HABER im November 1919 zuteil durch die Zuerkennung des chemischen Nobelpreises für 1918. Die Lösung des Problems, den Luftstickstoff mit dem Wasserstoff direkt zu

vereinigen, nannte in seiner Begründung der Präsident der Schwedischen Akademie ein überaus wichtiges Mittel zur Hebung der Landwirtschaft und des Wohlstands der Menschheit. Er beglückwünschte den deutschen Preisempfänger „zu diesem Triumph im Dienste seines Landes und der ganzen Menschheit".

Ein zweites Ereignis versprach noch tiefer in HABERS Lebensumstände einzugreifen. Zum erstenmal schien an den Zweiundfünfzigjährigen eine Berufung auf ein Lehramt an einer Universität heranzutreten. Die Universität Berlin wünschte HABER im Frühjahr 1920 den Lehrstuhl EMIL FISCHERS anzubieten, wofür LE CHATELIERS Professur in Paris ein gutes Vorbild bot. Die Berufung scheiterte aber infolge des Einspruchs, den wohl in seiner Sorge um die Weiterentwicklung der organischen Chemie namens der deutschen Industrie einer ihrer Führer im Preußischen Ministerium vorbrachte.

Über enge Verhältnisse hinausgewachsen, fand FRITZ HABER zur wissenschaftlichen Arbeit zurück in einer neuen Aufgabe von ungemeiner Tragweite. Es war die Untersuchung[1] der Meere auf ihre Goldgehalte, der Versuch der Goldgewinnung aus dem Meere, worüber einer der hervorragendsten Mitarbeiter, Herr J. JAENICKE, im folgenden Genaueres mitteilen wird[2]. Wieder sammelte sich in Dahlem ein bedeutender Stab von Mitarbeitern und Arbeit wurde in großem Stile organisiert zur Ausbildung feinster analytischer Methoden, zur Ausrüstung schwimmender Laboratorien, zur Unternehmung süd- und nordatlantischer Fahrten. Allein der Goldgehalt der Meere blieb zu weit hinter den älteren Angaben zurück und reichte nicht für lohnende Verarbeitung. Im Südatlantik fanden sich nur 0,008 mg Gold in der Tonne Meereswasser, in der Bay von San Francisco 0,01—0,015 mg, nur in polaren Wassern bei Island und vor der grönländischen Ostküste am Packeis kamen 0,04 mg in der Tonne Meereswasser vor. Die Aussicht, Deutschlands Tributzahlungen zu erleichtern, war ein Trugbild.

Eines Tages, nach der Rückkehr von Südamerika, besuchte mich HABER in der Arcisstraße mit der Frage, ob sich wohl die Fortsetzung dieser Arbeit noch lohne. Die Antwort war: „Wenn es kein Gold gibt, wird es ein schönes Buch geben." Das HABERSche Buch über die Edelmetalle in den Meeren, gleich wichtig ist es für Geologie, Ozeanographie, Kolloidchemie, analytische und technische Chemie; nur leider, es ist nicht geschrieben.

So tritt mit den Jahren immer schärfer eine wesentliche Eigenart dieses Mannes hervor. Im wissenschaftlichen Einfall und in der Tiefe des Schürfens liegt seine Größe. Die Anregung, der Plan, der Weg sind ihm wichtiger als die Vollendung. Schöpferisches Schaffen freut ihn mehr als die Ausbeute, als das fertige Stück. Gleichgültig der Erfolg. „Das Machen war doch wunderschön." Seine Arbeit ist fast immer unwirtschaftlich, man sieht immer die Verschwendung am Tische des Reichen. „Wenn ich zwischen Suppe und Braten plötzlich aufgesprungen bin, um mit ungenagelten Schuhen am hohen Mittag auf einen Schneeberg zu laufen und dann an der Schneegrenze umkehren mußte", so erkannte HABER sich selbst und klagte mir in einem Briefe aus Pontresina (August 1921) über seinen Mangel an Zielstrebigkeit.

Wie würde man diesen Forscher verkennen, wollte man ihn nach seiner Ernte schätzen. Anregung wissenschaftlicher Arbeit und Förderung jüngerer Gelehrter wird ihm immer wichtiger als die eigene Leistung. Es gibt unter uns Professoren viele, deren Art und Bedeutung in ihren gelehrten Schriften zu finden ist. Die Abhandlungen sind ihr Kapital, ihr Lebensinhalt. Wollte man aber HABER nach seinen Abhandlungen beurteilen, das wäre, wie wenn wir den Bildhauer HILDEBRAND aus seinen Büchern, den Maler VAN GOGH aus seinen Briefen kennenlernen wollten. Viel eher wird man den ganzen HABER in seinen Vorträgen[1] finden, Weite des Gesichtskreises, Vertiefung in Anschauung und Gedanken, Vorliebe für Neues, oft noch Unsicheres, überquellenden Reichtum an Einfällen und sprachlichem Ausdruck, Wärme der Empfindung.

In den Jahren seit Beendigung der Inflation hat HABER das Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie wieder auf eine sichere Grundlage zu stellen vermocht und es zu neuer, größerer Blüte geführt. Es ist in seiner Struktur einzigartig unter unseren zahlreichen Forschungsanstalten. Es vereinigt unter einem Dache eine große Zahl von Physikern und theoretischen Physikern, von Physikochemikern, Kolloidchemikern, Chemikern, bedeutende und selbständige Gelehrte, jeder von seinem Kreise der Assistenten und Mitarbeiter umgeben. HABER nimmt Anteil, immer fördernden Anteil an den Arbeiten aller, mit gleicher Aufnahmefähigkeit für das Wesentliche aus den Gebieten von EINSTEIN bis SCHLENK. Er räumt allen alles ein und läßt jedem Forscher vollkommene Unabhängigkeit. Er selbst hat jede Möglichkeit zur Arbeit und begnügt sich mit einem kleinen Teil der gedrängt vollen Arbeitsräume und mit einem der Zahl nach gewöhnlich kleinen Stab eigener Mitarbeiter. Das Kolloquium vereinigt alle. Neubauten erweitern das Institut, die modernsten Röntgenapparaturen vervollständigen die Maschinenanlage.

Man muß, um die Vielseitigkeit und Bedeutung des neuen Arbeitsabschnittes zu würdigen, einen Blick auf die Titel der zum großen Teil noch unveröffentlichten Arbeiten werfen, die HABER in

[1] Summarium eines Vortrages, Sitzungsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. **1926**, 169.

[2] Die Schriftleitung hat den am 6. März erbetenen und am 1. April zugesagten Aufsatz nicht erhalten.

[1] Fünf Vorträge aus den Jahren 1920—1923. Berlin: Julius Springer 1924; Aus Leben und Beruf, Aufsätze, Reden, Vorträge. Berlin: Julius Springer 1927. Ferner: Gedächtnisrede auf J. VON LIEBIG, Z. angew. Chem. **41**, 891 (1928).

der Nachkriegszeit, und zwar in den letzten Jahren, in der Preußischen Akademie vorgetragen[1]: Über Anregung von Gasspektren durch chemische Reaktionen; Über amorphe Niederschläge und krystallisierte Sole; Über die Hydratation des Malachitgrüns in Säuren und saueren Salzlösungen; Über die Entmischung in Flammen; Über Gold und Silber im Meereswasser; Über Benützung der Bandenspektroskopie zur Deutung der Vorgänge in Flammen.

Die wissenschaftliche Arbeit und die Verwaltung des Instituts hat nie die Kraft und Zeit unseres Freundes erschöpft. Darüber hinaus gilt seine Fürsorge vor allem der Wissenschaftspflege im Staate und der Pflege völkerverbindender Kulturinteressen. HABER hat gemeinsam mit dem Staatsminister Dr. SCHMIDT-OTT an der Gründung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gearbeitet, die auf die Pflege der gelehrten Arbeit und die Entwicklung unseres akademischen Nachwuchses einen unentbehrlichen segensreichen Einfluß ausübt. Er gehörte von Anfang an dem Präsidium der Notgemeinschaft an und er hat sich in ihren Ausschüssen viel betätigt. Auf einer Weltreise (1924/25) hat HABER zwei Monate als Gast des Großindustriellen HOSHI in Japan verbracht und davon viel Bewunderung für die alte Kultur und Kunst Japans heimgebracht. Die Frucht seines Studiums und seiner Neigung war die Gründung des Japaninstituts[1], das ein „Institut zur Förderung der wechselseitigen Kenntnis des geistigen Lebens und der öffentlichen Einrichtungen in Deutschland und Japan" sein soll und aus einer Anstalt in Berlin und einer parallelen in Tokyo besteht. Auch sonst widmet HABER vielfach seinen Einfluß und seine Arbeit der Völkerversöhnung, besonders der Anbahnung freundlicher Beziehungen zwischen den Gelehrten unseres Landes und des Auslands, soweit es unsere Freundschaft wünscht.

Wenn ich an die Sechziger unter meinen Freunden denke, an SOMMERFELD, an HABER, so suche ich in meinem kleinen Keller die letzten Flaschen 1868er Steinberger Cabinet. Wie ist der Sechzigjährige feuriger, edler als der junge Wein. Was wir an Deinem sechzigsten Geburtstag empfinden und wünschen, lieber FRITZ HABER, das hast Du selbst in Deiner schönen Gedächtnisrede auf JUSTUS LIEBIG angedeutet. Wenn dieses Heft von Deiner Einfallskraft und Deiner Willensstärke erzählt, die in Deinen Arbeiten fortwirkt, uns Näheren ist die seelische Güte und Größe noch vertrauter. In dankbarer Liebe grüßen wir zum sechzigsten Geburtstag den ganzen Mann und den guten Freund.

[1] Sitzungsber. d. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. **1922**, 29 u. 93; **1923**, 53; **1924**, 236; **1926**, 169; **1928**, 86.

[1] Aus Leben und Beruf, S. 148.

Fritz Haber im Karlsruher und Dahlemer Laboratorium.

Von H. FREUNDLICH, Berlin-Dahlem.

Das Leiten eines Laboratoriums und das Regieren eines Staates sind nicht gar so verschiedene Dinge. Auch ein Laboratorium kann so selbstherrlich regiert werden, daß der Wille des Leiters alles beherrscht, und die Mitarbeiter nur das ausführen, was er plant und bestimmt. Eine solche Institutsverfassung hat ihre Vorteile. Steht ein Mann von starker Energie und großem geistigen Ausmaß an der Spitze, so kann in kürzerer Zeit mehr Arbeit geleistet und ein bestimmtes Ziel rascher erreicht werden als auf jedem anderen Wege. Will man aber Unerwartetes und Verborgenes finden, und soll das Institut eine Pflegestätte für einen wissenschaftlichen Nachwuchs sein, der sich dort reich und mannigfach selbständig entwickeln darf, so muß man schon eine mehr demokratische Verfassung walten lassen. Man gibt den Mitarbeitern die größte Freiheit, läßt sie nach Möglichkeit ihren eigenen wissenschaftlichen Eingebungen folgen und sorgt nur von vornherein bei ihrer Auswahl dafür, daß sich ihre Persönlichkeit und Arbeitsrichtung in den Rahmen des Institutes gut einfügen. HABER weiß die Vorzüge beider Systeme zu vereinigen.

Als er 1906 das Physikalisch-Chemische Institut zu Karlsruhe übernahm, wurde es rasch zu einem stark besuchten, allgemein anerkannten Mittelpunkt wissenschaftlicher Forschung, und das gleiche gilt später von seinem Dahlemer Institut vor wie nach dem Kriege. Von Haus aus lag ihm wohl eine selbstherrliche Art der Institutsherrschaft nahe, aber schon im Karlsruher Institut ließ sich seine Neigung erkennen, aus beiden Systemen das Beste herauszuholen. Unvermeidlich war eine straffe Gestaltung des Laboratoriumsbetriebes während des Krieges, als jede Aufgabe dringend und eilig war. Und doch waren es vielleicht gerade andere, während der Kriegstätigkeit des Kaiser Wilhelm-Instituts gesammelte Erfahrungen, die HABER wieder von dem Vorteil einer mehr freiheitlichen Institutsführung überzeugten. Man war damals überrascht über die Ausbeute, die sich erzielen ließ, wenn Wissenschaftler ganz verschiedener Richtung Wand an Wand nebeneinander arbeiteten, der Physiker neben dem Chemiker, dem Pharmakologen, dem Mediziner. Dies veranlaßte HABER, sein Institut nach dem Kriege umzugestalten; in einer Reihe von Abteilungen, die Physik, physikalische, organische und Kolloidchemie, Pharmakologie und Schädlingsbekämpfung umfaßten, sollten die Kriegserfahrungen für Friedenszwecke nutzbar gemacht werden. Wissenschaftler von so verschiedener Arbeitsrichtung an ein Institut zu fesseln, war aber nur möglich, wenn man dem einzelnen die größtmögliche Freiheit gab. Die wirtschaftlichen Nöte der Inflationszeit haben die Durchführung dieses Planes vereitelt. Es konnten

schließlich nur die Abteilungen für physikalische Chemie und Kolloidchemie, in gewissem Umfange auch die für Physik, aufrechterhalten werden. Aber der Geist, der zu jener Umgestaltung geführt hatte, blieb unverändert und hat seine Lebenskraft bewahrt. Auf den Grenzgebieten wachsen oft die schönsten Früchte, und bei der Breite, zu der sich unsere Kenntnisse ansammeln, ist nichts förderlicher als eine enge persönliche Zusammenarbeit, will man wirklich aus den Fortschritten der Nachbargebiete Nutzen ziehen. Eine physikalische Grundabteilung wird wohl in Zukunft für fast jedes naturwissenschaftliche Institut ein unabweisbares Erfordernis werden.

Aber viel wichtiger als die Form des Staatswesens sind die Menschen, die die leitenden Stellungen ausfüllen, und das gleiche gilt im Laboratorium. In den hundert Jahren chemischen Institutsbetriebes, auf die wir in Deutschland zurückblicken, haben wir erfolgreiche Laboratoriumsleiter sehr verschiedener Art gesehen. Der eine macht sein Laboratorium zum Mittelpunkt einer neuen Forschungsrichtung; der Reiz des Neuen, die Leichtigkeit, mit der ein jungfräulicher Boden Früchte bringt, locken viele an, die Freude an wissenschaftlichen Abenteuern haben. Ein zweiter ist zu einem Meister besonderer experimenteller Kunstgriffe und Erfahrungen geworden, und die Schüler suchen sie von ihm zu erlernen, wie einst in einfacheren Zeiten Kunstfertigkeiten von Geschlecht zu Geschlecht weitergegeben wurden. Bei einem dritten ist es die liebenswürdige Persönlichkeit, eine glänzende Lehrbegabung, die ihm Hörsaal wie Laboratorium füllen.

HABER gehört ausgesprochen zu keiner dieser Gruppen, hat aber von jeder das Wichtigste. Sein stärkster Zauber ist jedoch die Eigenart seiner Persönlichkeit. Von seinem Wesen kann auch ein Fernstehender etwas spüren, wenn er das Institutskolloquium besucht, und HABER das Wort ergreift. Schlagfertig und witzig, reich an treffenden Vergleichen weiß er das nur zu leicht verglimmende Feuer einer Debatte immer wieder anzufachen. Seine Kunst, das Ausschlaggebende zu erkennen und es in glücklich geprägten Worten darzustellen, sorgt dafür, daß sich die Erörterung nicht an Nebensächlichem verzettelt, und macht solche Stunden zu einem reizvollen und nicht alltäglichen Erlebnis.

Nicht anders ist es im wissenschaftlichen Gespräch. Es wird einem schwer vorauszusagen, was er wohl zu einer neuen Sache äußern wird, und der Gesichtswinkel, unter dem er sie ansieht, wirkt zunächst meist überraschend. Er klebt nicht an Kleinigkeiten und engen Lieblingsvorstellungen, begnügt sich nicht mit Hinweisen auf die Literatur, verwischt und ebnet nicht alles dadurch ein, daß er peinlich genau das Für und Wider abwägt. Nein, selbst dem Neuen immer offen und zugänglich, scheint er, völlig unbefangen, ein Neuer zu werden, wenn er sich mit ihm auseinandersetzt. Und mit Worten ist es bei ihm, dem Feind jedes Zögerns, jeder Bequemlichkeit und Beschaulichkeit nicht getan. Er entwirft unter Umständen sofort einen Brief oder führt ein Telephongespräch, die man selbst erst in einigen Wochen, wenn überhaupt, erledigt hätte. Oder man findet auf dem Schreibtisch am nächsten Morgen mehrere Seiten von seiner Hand, in denen er die in ihm angeregten Gedankengänge weiter entwickelt, zunächst im Rahmen des reinen Wissenschaftlers bleibend, dann ihn aber bewußt sprengend und weit ausdehnend. Er ist eben nicht nur Gelehrter, sondern auch Mann des Lebens, dem das Verwaltungsmäßige, das Juristische, das Prüfen eines Patentes oder eines Vertrages nicht ferner liegen als ein Experiment.

Wie unmittelbar solche Hilfe von Vorteil ist, leuchtet ein. Aber dies ist es nicht allein. Beim naturwissenschaftlichen Forschen ist der Weg von der Saat bis zur Ernte weit. Der Einfall kostet meist nur Minuten, aber es dauert viele Monate oder gar Jahre, bis man ihn in zäher Arbeit geprüft oder verwirklicht hat. Da gilt es, dafür zu sorgen, daß der Eifer nicht erlahmt, daß man rechtzeitig erkennt, wenn man sich auf unfruchtbare Seitenpfade verirrt, und daß man das Wichtige und Wesentliche stets im Auge behält. Der Schwung von HABERS Anteilnahme, die Eigenart seiner Auffassung, die den Dingen Wert und Glanz verleiht, und sie aus der Ebene des Gleichgültigen emporhebt, sie sind unschätzbare Mittel, um einen frischen und lebendigen Geist im Laboratorium wach zu halten. Und es ist verständlich, daß sich junge Leute dorthin drängen, wo sie das Gefühl haben: hier ist das Leben kein graues Einerlei, hier kann man sich seine Sporen verdienen.

Man könnte nun denken, eine solche Institutsluft sei wohl angenehm und erfreulich, aber ob sie gerade einer genauen wissenschaftlichen Arbeit förderlich, wäre eine andere Frage. Glücklicherweise wird diese eine Seite von HABERS Natur durch eine andere ergänzt, die man in einem Manne von solchem Schwunge und Temperament in gleich hohem Grade zu finden nicht gewohnt ist. Es ist ja oft die Voraussetzung für außerordentliches Können, daß zwei selten vereinigte Eigenschaften in *einem* Menschen vereinigt sind: diese andere Seite HABERS ist seine Gründlichkeit. Er legt den strengsten Maßstab an das zu Schaffende an, und die Freiheit, die er zu geben geneigt ist, heißt nie Duldsamkeit gegen kärgliche oder mangelhafte Leistungen. Ein Ausdruck seiner Gründlichkeit ist auch seine Abneigung gegen alles Skizzenhafte, bloß Angedeutete; jede Arbeit muß bis ins Feinste ausgefeilt und so vollendet sein, wie es die Mittel der Zeit erlauben.

Es fehlt noch das Letzte und vielleicht Beste: ein Ton von Güte und persönlichem Wohlwollen, der beim Zusammenarbeiten mit HABER immer mitklingt. Die Menschen sind ihm nicht nur als Masse wichtig und interessant, jeder Ein-

zelne nicht nur als Vertreter seiner Gattung und als Werkzeug für irgendwelche Zwecke. So hoch er seine Forderungen spannt, er vergißt das Menschliche nicht und weiß, was der Einzelne dem Einzelnen bedeuten kann. Auf seinen klugen Rat und seine warmherzige Hilfe, auf die Treue seiner Freundschaft darf jeder rechnen, der ihm einmal nahe getreten ist.

Fritz Habers
Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie und Elektrochemie.

Von Georg v. Hevesy, Freiburg i. Br., und Otto Stern, Hamburg.

Überblickt man die physikalisch-chemischen Arbeiten Habers, so kommt einem besonders deutlich zu Bewußtsein, welch umfangreiches, schönes, tief in die Nachbargebiete hineinragendes Wissensgebiet die physikalische Chemie darstellt. Denn es gibt keines der zahlreichen Teilgebiete dieser Wissenschaft, zu dem Fritz Haber nicht ganz grundlegende Beiträge geliefert hat.

Elektrochemische Untersuchungen.

Galvanische Metallfällung.

Von der organischen Chemie kommend, hat sich Fritz Haber im Zusammenhang mit der Frage nach der Reduktion und Oxydation organischer Substanzen den elektrochemischen Methoden und bald darauf den elektrochemischen Problemen zugewandt. Kurz bevor wir die erste der großen Reihe diesbezüglicher Abhandlungen antreffen, lesen wir jedoch in der Z. Elektrochem., die damals (1898) erst auf ein dreijähriges Dasein zurückblicken konnte, eine kurze Mitteilung Habers über galvanisch gefälltes Eisen. In dieser Mitteilung spielen Versuche mit Eisenklischees für die Noten der Österreichisch-Ungarischen Bank, eine wichtige Rolle. Tempora mutantur! Der Verfasser der Abhandlung hat sich nicht gedacht, daß man seine Mitteilung noch zu einer Zeit mit Freuden lesen wird, zu welcher die damals allmächtigen Banknoten in eine unerfreuliche Vergessenheit geraten sind. Eine erschöpfende Darstellung des damaligen Standes der Elektrochemie enthält Habers leider schon längst vergriffener Grundriß der technischen Elektrochemie (1898).

Elektrolytische Reduktion und Oxydation.

Die Untersuchung über stufenweise Reduktion des Nitrobenzols mit begrenztem Kathodenpotential (1898) ist grundlegend für das wichtige Gebiet der elektrochemischen Oxydationen und Reduktionen. In der Chemie ist der elektrische Strom vorher als in seinen Wirkungen nur von der Stromdichte, Stromdauer und zuweilen vom Elektrodenmaterial abhängig betrachtet worden. Haber zeigte, daß die elektrolytischen Oxydations- und Reduktionsprozesse vom Elektrodenpotential abhängen. Er zeigte, daß die Platinelektrode bei kathodischer Polarisation mit der Zeit immer negativer, ihre reduzierende Wirkung, etwa gegen das gelöste Nitrobenzol, immer größer wird. Die Steigerung der Polarisation wirkt so, als ob man bei einem rein chemischen Prozeß immer neue und stärker wirkende Agenzien einführte. Eine bestimmte Reduktionsstufe läßt sich nur durch Konstanthalten des Kathodenpotentials erreichen. Einen Abschluß dieser Reihe von Untersuchungen, die sich u. a. auf die Darstellung von Phenylhydroxylamin, auf die Reduktion von Nitrokörpern, auf die Elektrolyse von Salzsäure, auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd usw. erstreckten, bildet eine Arbeit von Haber und Russ, in welcher der Einfluß des Kathodenpotentials, der Konzentration, der Stromdichte und des Kathodenmaterials durch eine theoretisch begründete Formel ausgedrückt wird.

Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen.

Auf Grund ihrer Untersuchungen stellen Haber und Russ den Grundsatz auf, daß die einfache Aufnahme und Abgabe von Ladungen an der Elektrode ein Vorgang von sehr großer Geschwindigkeit ist und daß Trägheitserscheinungen dadurch zustandekommen, daß mit der einfachen Ladungsaufnahme und -abgabe eine chemische Reaktion von geringer Geschwindigkeit verknüpft ist.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über chemische Vorgänge an den Elektroden ergaben sich eine Reihe von weiteren Fragen: die der Legierungspotentiale und Deckschichtenbildung, der Kathodenzerstörung usw. Gleichzeitig erstreckten sich Habers Untersuchungen auf die verschiedensten, ja auf fast alle Gebiete der Elektrochemie. Die Bände der Z. Elektrochem. und der Z. anorg. Chem. bringen in diesen Jahren (1902—1908) Abhandlungen Habers über elektrochemische Metalldarstellung, über Amalgampotentiale, über Generatorgas und Kohlenelement, über die elektrochemische Angreifbarkeit des Glases usw. Die große Mannigfaltigkeit der Probleme läßt teils solche erkennen, welche mehr technisches, teils andere, welche mehr rein wissenschaftliches Interesse angeregt hatte.

Wirkungsweise vagabundierender Erdströme.

Zu den ersteren gehört die Untersuchung der Ursachen des anodischen Angriffes von Leitungsrohren durch vagabundierende Ströme im Erdreich. Solche Ströme entstehen dadurch, daß ein Teil des Betriebsstromes der Straßenbahn außerhalb der Straßenbahnschienen durch die Erde zur Zentrale zurückfließt. Besonders in Straßburg besaß die Röhrenzerstörung ein akutes technisches Interesse. Es handelt sich hier in erster Linie darum, Hilfsmittel zu finden, um den Weg des Stromes und seine jeweilige Dichte im Erdreich zu verfolgen.

Die zu diesem Zwecke entworfenen Tastelektroden wurden dann zum Sammeln von Daten angewandt, welche die Bestimmung ermöglichten, wo und wieviel negative Elektrizität aus der Erde in das in der Erde verlegte Rohrnetz einfließt und somit einen lokalen Angriff des Eisens der Leitungsrohre bewirken kann. Die Untersuchung der Verhältnisse in den Straßen der Stadt Karlsruhe vermochte an einem bestimmten Punkte der Stadt eine erhebliche Gefährdung der Eisenröhren voraussagen. Auf Grund dieser Voraussage konnte dann ein weiteres Fortschreiten der nachher auch tatsächlich festgestellten Korrosion unterbunden werden. Die Untersuchung HABERS hat nicht nur das aufgeworfene Problem erschöpfend gelöst, sie gab ihm auch die Anregung, sich dem großen Fragenkomplex der Passivität zuzuwenden. Er kam dabei zur Überzeugung, daß schützenden Oxydschichten eine ausschlaggebende Rolle bei der Passivierung zukommt.

Kohlenelement, Knallgaskette.

Der Frage des Kohlenelements werden in diesen Jahren eine große Reihe von Untersuchungen gewidmet. In der ersten Untersuchung werden die Vorgänge im JACQUESSchen Element (C/NaOH geschmolzen/Fe) aufgeklärt und gleichzeitig Beiträge zur wichtigen Frage der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette geliefert. Die nähere Verfolgung der Vorgänge in dem genannten Element führte HABER zum Schluß, daß das sog. Kohlenelement eine Knallgaskette ist, deren Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft stammt, während der Wasserstoff von der Wirkung der Kohle auf die Schmelze herrührt. Hand in Hand mit der obigen Feststellung brachte er den Nachweis, daß der umkehrbaren Wasserbildung aus H_2 und O_2 in Übereinstimmung mit der thermodynamischen Berechnung ein höherer Wert der EMK zukommt, als man ihn an Platinelektroden bei gewöhnlicher Temperatur erhalten kann. Daß die GROVESchen Gasketten eine geringere EMK liefern als sie die thermodynamische Berechnung ergibt, konnte darauf zurückgeführt werden, daß der an der Sauerstoffelektrode der GROVESchen Kette herrschende Potentialsprung durch das System Pt/Platinoxyd/OH mitbestimmt wird. Eine streng umkehrbare Wasserbildung, welche die theoretisch berechnete EMK liefert, findet dagegen in HABERS Hochtemperatur-Knallgasketten statt, in denen dank der hohen Temperatur keine Sauerstoffverbindungen des Platins mehr entstehen können. Solche Ketten wurden auch mit Glas bzw. Porzellan als Elektrolyten aufgebaut und auch bei der Messung der EMK der Kohlenoxydkette verwendet.

Geschwindigkeit von Ionenreaktionen.

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Realität winziger rechnerisch ermittelter Ionenkonzentrationen behandelt HABER das Problem der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. Während man bis dahin diese Geschwindigkeit als beliebig groß annahm, zeigt er durch molekular-theoretische Überlegungen, daß sich für diese Geschwindigkeit eine obere Grenze angeben läßt. Bei raschen Umsetzungen von Komplexen können demnach die in sehr geringer Konzentration vorhandenen einfachen Ionen nicht die Durchgangsstufe bilden, sondern die Reaktion muß zwischen den komplexen Ionen direkt verlaufen. Während also erhebliche Spaltungsgrade bedingen, daß die Reaktion der Gebilde als Ionenreaktion verläuft, bewirken winzige Spaltungsgrade, daß sie direkt zwischen den undissoziierten Gebilden abläuft.

Elektrolyse fester Salze.

Die Arbeiten über das Verhalten fester Elektrolyte wurden mit einer Untersuchung mit TOLLOCZKO eingeleitet (1904). Über die Elektrolyse in festem Zustande lagen damals nur die Arbeiten von WARBURG und seinen Schülern vor, die die Elektrolyse des Glases und des Glimmers untersucht hatten, und es sollten nun feste Verbindungen im krystallisierten Zustande elektrolysiert werden. HABER und TOLLOCZKO fanden, daß die Elektrolyse von festem Bariumchlorid mit fast theoretischer Stromausbeute Bariumchlorür liefert und konnten die Zersetzungsspannung bei solchen Elektrolysen messen. In späteren Untersuchungen wurde das Verhalten einer Reihe anderer fester Salze untersucht und ihre elektrolytische Leitfähigkeit wie auch die des Porzellans nachgewiesen.

Potentialdifferenzen an Phasengrenzen.

Thermodynamische Überlegungen führen HABER zur Berechnung der Potentialdifferenz, die an der Berührungsstelle fester Elektrolyte und ihrer gesättigten Lösungen auftritt. Zum experimentellen Nachweis der Potentialdifferenz, z. B. des festen AgCl gegen Silbersalzlösungen wird folgender Weg eingeschlagen: Man zeigt, daß die Kette

$$\mathrm{Ag}\ \left|\begin{matrix}\text{KCl-Lösung}\\ \text{ges. m. AgCl}\end{matrix}\right|\ \mathrm{AgCl\ fest}\ \left|\begin{matrix}\mathrm{AgNO_3}\text{-Lösung}\\ \text{ges. m. AgCl}\end{matrix}\right|\ \mathrm{Ag}$$

die EMK Null besitzt. Ist dagegen der feste Mittelelektrolyt nicht wasserundurchlässig, sondern rissig, so besitzt die Kette die elektromotorische Kraft der resultierenden Ag-Konzentrationskette. Durch diese Versuche ist die Existenz der Potentialdifferenz des festen Chlorsilbers gegen die beiden verschiedenen Lösungen bewiesen. Für die Größe dieser EMK gelten Formeln, die der NERNSTschen Formel analog sind. Es werden elektrodenlose Ketten aus festen Salzen aufgebaut, deren EMK sich aus der freien Energie der stromliefernden chemischen Reaktion ergab.

Nochmals Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen.

Die Fortsetzung der Untersuchungsreihe über feste Elektrolyte und über Passivität und Geschwindigkeit von elektrochemischen Reaktionen bildet eine Arbeit über die Polarisierbarkeit fester Elektrolyte. Es wird in dieser festge-

stellt, daß feste Silbersalze an einer Silberanode eine mit fallender Temperatur stark zunehmende Polarisierbarkeit aufweisen, welche im Falle des Ag_2SO_4 bei der Temperatur der festen Kohlensäure so weit geht, daß sich die Silberanode wie eine solche aus Platin oder Graphit verhält. Mit der Vorstellung, daß der primäre Anodenvorgang in der Bildung von Silberionen aus Silbermetall besteht, scheint dieses Ergebnis nicht vereinbar. Man muß vielmehr schließen, daß der Übergang des Stromes vom festen Elektrolyten zur Anode lediglich durch Abführung von Elektrolysenprodukten unter Entstehung oxydierender Stoffe (Silberpersulfat aus Silbersulfat, Halogen aus Halogenion usw.) bewirkt wird. Diese Oxydationsmittel greifen dann in sekundären, bei tiefer Temperatur sehr langsamen Reaktionen das metallische Silber an. Haber kommt zu dem wichtigen Schluß, daß auch bei wässerigen Lösungen und Schmelzen, also allgemein beim Übertritt des Stromes aus einem Elektrolyten in eine Anode, der gleiche Mechanismus gilt. Die Unpolarisierbarkeit, welche umkehrbare Metallelektroden bei schwachen Strömen in starken Lösungen ihrer Salze aufweisen und die Möglichkeit, ihre Polarisierbarkeit bei starkem Strome ausschließlich auf die Diffusionsverhältnisse im Elektrolyten zurückzuführen, zeigen, daß das entladene Ion in Gegenwart des Lösungsmittels ungemein schnell mit dem Metall reagiert. Diese Reaktion verläuft dagegen langsam und läßt sich verfolgen in festen und insbesondere bei tiefgekühlten Elektrolyten.

Glas als Elektrode.

Eine andere Gruppe solcher Fälle, in welchen die EMK eines Elementes von einem berechenbaren Unterschied der Phasengrenzkräfte herrührt, wurde in sehr sinnreicher Weise durch folgenden Kunstgriff der Untersuchung zugänglich gemacht. Es wurde gezeigt, daß ein sehr dünnwandiger Glaskolben, mit Elektrolytlösung gefüllt, als Elektrode verwendet werden kann. Die EMK. einer solchen Kette ändert sich mit der H'- und OH'-Konzentration der Lösung, in die sie taucht wie die einer Wasserstoffelektrode. Haber und Klemensiewicz konnten zeigen, daß sich auf die oben erwähnte Feststellung ein acidimetrisches Titrationsverfahren begründen läßt, da man die EMK im Falle des Glases sehr bequem messen kann. Die durch diese Untersuchung gewonnenen Erkenntnisse wurden auch zu einer sehr interessanten Deutung des Verhaltens des tierischen Muskels verwendet.

Neuerdings hat sich ferner die Bedeutung dieser Untersuchung für das Verständnis der kapillarelektrischen Erscheinungen gezeigt. Der Unterschied zwischen dem thermodynamischen elektrischen Potential und dem elektrokinetischen Potential läßt sich nämlich beim Glas besonders deutlich zeigen.

In einem gewissen Zusammenhange mit den geschilderten Untersuchungen steht auch die Erforschung der Vorgänge an der Grenze zwischen Gasraum und Elektrolyten. Das Verlangen, ganz geringe Halogendampfdrucke mit einem einfachen unangreifbaren Manometer messen zu können, veranlaßte ihn und Kerschbaum zur Ausarbeitung eines Quarzfadenmanometers.

Gasreaktionen.

Flammentemperaturen.

Die Untersuchungen von Haber und Richardt über das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Bestimmung von Flammentemperaturen (1903) waren die ersten einer großen Reihe, welche den Flammen gewidmet ist. Es wird hier gezeigt, daß im inneren Kegel der Flamme das Wassergasgleichgewicht fast momentan erreicht und beim plötzlichen Abkühlen nicht merklich verschoben wird. Diese Feststellung erlaubt, aus der Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte mittels der Reaktionsisochore des Wassergasgleichgewichts die Temperatur des Innenkegels direkt zu entnehmen. Empfindlicher ist noch die Bestimmung der Temperatur mit Hilfe des Gleichgewichts $CO + {}^1/_2 O_2 = CO_2$, das man durch Absaugen der Gase mit Hilfe eines gekühlten Silberröhrchens aus einer CO-Flamme erhalten kann. In dieser Flamme wurde die Temperatur zu 2600° bestimmt und gleichzeitig festgestellt, daß mindestens der 10^{-6} Teil des Gases im Innenkegel ionisiert sein muß; die Leitfähigkeit ist gleich der einer ${}^1/_{100}$ normalen Elektrolytlösung. Dicht über der Spitze des Verbrennungskegels der Bunsenflamme wurde die Dissoziation der Kohlensäure zu 37 % ermittelt.

Die Temperatur der Kohlenoxyd-Knallgasflamme wurde zu 2600°, die der Wasserstoff-Sauerstoffflamme zu 2500—2900°, die der Acetylen-Sauerstoffflamme zu über 3000° bestimmt. Die letzteren Feststellungen konnten Henning und Tingwald erst vor kurzem in der physikalisch-technischen Reichsanstalt durch direkte Temperaturmessung sehr schön bestätigen, sie fanden an der heißesten Stelle der letzterwähnten Flamme 3100°.

Die Beschäftigung mit den Vorgängen in den Flammen und den Gasgleichgewichten ist auf das engste verknüpft mit den grundlegenden thermodynamischen Überlegungen Habers, auf die wir später zu sprechen kommen.

Die Stickoxydbildung.

Eine Arbeit mit Koenig (1907) eröffnet die große Reihe von Untersuchungen, deren Ziel die Erforschung der Stickoxydbildung war. Sie fanden, daß die Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen so geführt werden kann, daß sie wesentlich ein rein thermisches Phänomen darstellt, daß aber gerade diese Ausführungsweise nicht empfehlenswert ist. Sie konnten zeigen, daß nur wenig oberhalb des Platinschmelzpunktes, wo der Stickoxydzerfall noch relativ langsam erfolgt,

die Luft bereits einen NO-Gehalt von 10% erreicht. Das Phänomen der NO-Bildung im Lichtbogen ist zunächst ein elektrisches und die Ausbeute stellt sich günstiger, wenn man verhindert, daß die elektrischen Wirkungen von den thermischen überdeckt werden.

Den Aufklärungen der Frage der Stickoxydbildung ist auch eine Untersuchung mit COATES über die Bildung des NO bei der Kohlenoxydverbrennung gewidmet. In dieser Arbeit, die im ARRHENIUS-Jubelband erschien, kommt HABER darauf zu sprechen, was ihn dazu gebracht hat, sich der physikalisch-chemischen Erforschung der Stickoxydbildung beim Verbrennen unter Druck zu widmen.

„Der gewaltige Unterschied im Reichtum an sichtbaren und greifbaren Lebensgütern, die unsere Zeit von den Tagen Goethes unterscheidet, beruht auf den Leistungen von Industrien, die ihre Entwicklung der Verwendung der Kohle zu Kraft- und Heizzwecken verdanken. Von allen materiellen Gütern tragen diejenigen, welche durch chemische Prozesse erzeugt werden, am deutlichsten den Stempel der Herkunft von der Kohle. In der elektrischen Erzeugung der künstlichen Nitrate tritt ein neuer Zweig der chemischen Industrie von allgemeinster Bedeutung auf, der von der Kohle unabhängig ist und allein die Kraft des fallenden Wassers in seinen Dienst nimmt. Dadurch wird naturgemäß die Frage besonders nahegelegt, in welchem Umfange auf der Ausnutzung der Kohle ruhende Prozesse für die Gewinnung nitroser Produkte in Wettbewerb treten können. Das Studium der Bildung nitroser Produkte bei der Verbrennung unter Druck, zu welchem diese allgemeinen Gesichtspunkte Anlaß geben, beansprucht vom physikalisch-chemischen Standpunkte noch weiterhin darum ein spezielleres Interesse, weil es uns einen näheren Einblick in die Natur der Flammenvorgänge verspricht. Nach der geläufigen Auffassung sind Flammen glühende Gasmassen, welche der Oxydation eines gasförmigen Brennstoffes ihre hohe Temperatur verdanken. Die chemischen Reaktionen, welche in Flammen eintreten, werden nach dieser Auffassung durch Gleichgewicht begrenzt und durch Geschwindigkeitskonstanten regiert, die lediglich von der Temperatur und von den Massenwirkungsverhältnissen elektrisch-neutraler heißer Gasbestandteile abhängen. Dazu treten sekundäre Einflüsse, welche die Strahlung der Flamme photochemisch auf benachbarte Gasmassen übt . . . Wenn man sich nun erinnert, daß nach den Untersuchungen von WARBURG und LEITHÄUSER elektrische Entladungen befähigt sind, ohne Zuhilfenahme extremer Temperaturen nitrose Produkte aus Luft hervorzubringen, indem Ionen, die mit dem Glimmstrom in Luft erzeugt sind, zu Stickstoff-Sauerstoffverbindungen zusammentreten, so wird man nicht verkennen, daß gerade Bildung nitroser Produkte auch in den Flammen durch die Ionisation der Gase beeinflußt sein mag. Es entsteht also die Frage, inwieweit für die Bildung nitroser Produkte die Auffassung der Flammen als heißer Gasmassen genügt und ob wir nicht vielmehr die Entstehung dieser Stoffe auch bei den Verbrennungsprozessen als eine im Grunde elektrische Erscheinung anzusehen haben."

Die erschöpfende experimentelle und theoretische Untersuchung der Frage führt zum Ergebnis: NO bildet sich aus N_2 und O_2 im Lichtbogen und Funken, bei Verbrennungsprozessen und an weißglühenden, festen Flächen. In diesen drei Fällen besteht zugleich hohe Temperatur und starke Ionisation. Eine Betrachtung, welche nur die hohe Temperatur und ihren thermodynamischen Einfluß auf den Vorgang berücksichtigt, scheint in allen drei Fällen zu genügen, um die maximal erreichbare NO-Konzentration wenigstens bei gewöhnlichem Druck abzuleiten. Ein Verständnis dafür, weshalb die wirkliche Ausbeute im Glimmstrom und in gekühltem Lichtbogen unter vermindertem Druck so günstig ausfällt, liefert dagegen die Betrachtung der elektrischen Verhältnisse. Die Stabilisierung eines hohen Gehaltes an NO hängt nicht nur von einer raschen Abschreckung ab, sondern mindestens ebensosehr von einer raschen Verminderung der Ionisation.

Ammoniakgleichgewicht.

Die Arbeit, die gemeinsam mit VAN OORDT in der Z. anorg. Chem. als vorläufige Mitteilung zu Beginn von 1900 veröffentlicht wurde, war der Beginn der klassischen Untersuchungen, die zur Synthese des Ammoniaks führten. Der Versuch, Ammoniak aus den Elementen zu erzeugen, stößt auf die Schwierigkeit, daß die Gase bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes unter gewöhnlichem Drucke einen nahezu vollständigen Zusammentritt der Elemente ermöglicht, praktisch nicht in Reaktion zu bringen sind, während bei heller Rotglut, bei der der Umsatz leicht eintritt, der Vorgang nach Bildung eines minimalen Prozentsatzes von Ammoniak zum Stehen kommt, weil dann das thermodynamische Gleichgewicht bereits erreicht ist.

Die obenerwähnte Arbeit war dem Studium der thermodynamischen Verhältnisse in ihrer Bedeutung für die Ammoniaksynthese aus den Elementen gewidmet. Die orientierenden Gleichgewichtsbestimmungen, an deren Hand die Überlegungen angestellt worden sind, wurden in der Nähe von 1000° ausgeführt, mit Eisen als Kontaktstoff. Die Ergebnisse schwankten zwischen einem Ammoniakgehalt von $^1/_{200}$% und $^1/_{80}$%, und die obere Grenze wurde als die wahrscheinlichere angesehen. Spätere Untersuchungen lehrten jedoch, daß die höheren Werte davon herrührten, daß die katalysierende Substanz in frischem Zustande das Gleichgewicht verschiebt und daß die unteren Werte die richtigen seien. Es war dies ein entmutigendes Resultat, das zunächst die technische Ammoniakdarstellung hoffnungslos erscheinen ließ.

Im Jahre 1905 war die Sachlage folgende: Es wurde erkannt, daß von beginnender Rotglut aufwärts kein Katalysator mehr als Spuren von Ammoniak in der günstigsten Gasmischung erzeugen kann, wenn man bei gewöhnlichem Drucke arbeitet und daß auch bei stark erhöhtem Druck die Lage des Gleichgewichts stets sehr ungünstig bleiben mußte. Wenn man praktische Erfolge mit einem Katalysator bei gewöhnlichem Drucke erreichen wollte, so durfte man seine Temperatur nicht wesentlich über 300° steigen lassen. Die Auffindung von Kontaktstoffen, die noch in der Nähe von 300° eine flotte Einstellung des Gleichgewichts lieferten, schien jedoch unwahrscheinlich, und solche sind auch bis zum heutigen Tage nicht gefunden worden. Wie wir in Habers Nobel-Vortrag lesen, schienen ihm diese Bedingungen so ungünstig, daß sie ihn zunächst von einer Vertiefung in den Gegenstand der Synthese abschreckten. Die nächsten drei Jahre wurde das Problem der technischen Ammoniaksynthese, dieses Kardinalproblem der angewandten physikalischen Chemie, in den Hintergrund gedrängt von Problemen der reinen physikalischen Chemie. In dieser Zeit wurde das Nernstsche Wärmetheorem aufgestellt und die Frage, wieweit das experimentell festgestellte Ammoniakgleichgewicht mit dem auf Grund der Nernstschen Näherungsformel berechneten übereinstimmt, bildete den Gegenstand einer lebhaften Diskussion. In diesem Zusammenhange war es von großer Wichtigkeit, das Ammoniakgleichgewicht in seiner Abhängigkeit von Temperatur und Druck, die spezifische Wärme und die Bildungswärme der beteiligten Gase mit der größtmöglichen Genauigkeit zu kennen. Die Festlegung dieser grundlegenden Größen der physikalischen Chemie des Ammoniaks bildeten den Gegenstand einer großen Zahl von Untersuchungen, die unter Leitung Habers im physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe ausgeführt worden sind. Gleichzeitig erfolgte ein systematisches Studium der Kontaktkörper, und es wurden im Uran und Osmium vorzügliche Katalysatoren gefunden, die einen flotten Umsatz bereits zwischen 500—600° ermöglichten. Ausgerüstet mit den nunmehr erworbenen weitgehenden Erkenntnissen erfolgte dann die erste Ammoniaksynthese unter hohem Druck, wie das auf S. 1070 dieses Heftes ausführlich beschrieben wird.

Thermodynamik der Gasreaktionen.

Man gelangt zum Verständnis der großen Erfolge Habers auf dem Gebiete der Gasreaktionen, wenn man berücksichtigt, daß Hand in Hand mit den geschilderten, groß angelegten experimentellen Untersuchungen die theoretische Durcharbeitung dieses Gebietes erfolgte. Das beste Zeugnis dafür bietet Habers klassisches Buch „Thermodynamik technischer Gasreaktionen" (1905). Mit einer Sorgfalt und Strenge, die man in physikalisch-chemischen Arbeiten über dieses Gebiet oft vermißt, sind in diesem Buch die thermodynamischen Ableitungen durchgeführt und speziell die Bedeutung der spezifischen Wärmen sowie der „thermodynamisch unbestimmten Konstanten" für die Berechnung der Gasgleichgewichte herausgearbeitet. Hier finden sich wesentliche Vorarbeiten für die spätere Entwicklung des Gebietes und die moderne Lösung dieser Fragen. Charakteristisch für die Art, in der Haber thermodynamische Probleme behandelt, ist es, daß er zu einer Zeit, wo die meisten physikalischen Chemiker dem Arbeiten mit der Entropie ängstlich aus dem Weg gingen, die Entropie gleichzeitig und parallel mit der maximalen Arbeit verwendet. Mit besonderem Genuß wird der Liebhaber thermodynamischer Feinheiten solche Überlegungen lesen, wie die über das chemodynamische Gradintervall, oder die Bemerkungen über die Boltzmannsche Idee des Zusammenhanges zwischen dem zweiten Hauptsatz und der Richtung der Zeit, die das Interesse des Verfassers für die tiefsten prinzipiellen Fragen der Thermodynamik verraten.

Molekular- und atomtheoretische Untersuchungen.

Krystalliner und amorpher Zustand.

Bei Überlegungen, die den krystallisierten und amorphen Zustand betreffen, frägt Haber zunächst, wie krystallisierte und amorphe Massen entstehen. Durch Überschreitungsvorgänge. Es entstehen zunächst Molekülhaufen, die sich dann untereinander vereinigen und bei genügender Größe sichtbare und ausfallende Flocken darstellen. Bei großer „Häufungsgeschwindigkeit" werden zunächst amorphe Molekülhaufen entstehen, weil die Lagerung der Bestandteile lediglich nach dem Zufall erfolgt. In einer solchen Anordnung verharrt der Haufen nicht, er strebt unter Verlust von freier Energie einer Gleichgewichtslage zu, bei der er eine geordnete gittermäßige Anordnung besitzt. Die Geschwindigkeit, mit der der Haufen in die gittermäßige Anordnung übergeht, wird die Ordnungsgeschwindigkeit genannt. Ihr Wettbewerb mit der Häufungsgeschwindigkeit bedingt, ob ein amorpher oder krystalliner Niederschlag entsteht. Um die Rolle der beiden konkurrierenden Geschwindigkeiten zu übersehen, wendet er sich den genau untersuchten Überschreitungserscheinungen zu, insbesondere dem Falle der Unterkühlung einer Schmelze. Die unterkühlte Schmelze eines einheitlichen chemischen Stoffes stellt ja einen wichtigen, ungeordneten Haufen seiner Moleküle dar, dessen weiteres Schicksal von der Ordnungsgeschwindigkeit bestimmt wird. Bei der Bildung von Niederschlägen wird die Ordnung leichter zustandekommen als bei den unterkühlten Schmelzen, weil die große Masse leicht beweglicher Moleküle des Lösungsmittels zugegen ist. Eine Folge davon ist u. a., daß wir bei den Bestandteilen der Erdrinde, denen ungeheure Zeiträume zur Bildung und Umlagerung zur Verfügung gestanden haben, den ungeordneten Zustand der Moleküle

wohl bei den aus dem Schmelzfluß entstandenen Gläsern antreffen, aber schwerlich bei Sedimenten, die sich aus Lösungen abgesetzt haben. Im Laboratoriumsversuch aber werden wir den Zustand der ungeordneten Molekülhaufen um so eher erhalten, je weniger von der leicht beweglichen Lösung vorhanden ist, und je mehr wir uns dem Zustande höchster Häufung nähern, der in einer zähen unterkühlten Schmelze besteht. Er behandelt dann den Einfluß der elektrischen Ladung der Ionen und zeigt, daß sie die Entstehung von geordneten Gittern begünstigt. Der frühzeitige Eintritt solcher gittermäßiger Anordnung aber bedingt, daß das Zusammenwachsen der Haufen außerordentlich gehemmt wird und Sole entstehen. Es wird dadurch auch verständlich, daß die Vorschriften zur Bereitung von Solen aus gelösten Stoffen auf langsame Häufung des ausgeschiedenen Materials herauslaufen. Experimentell werden die Überlegungen zunächst an Tonerdefällung und Tonerdesol und an Eisenhydroxydfällung und Eisenhydroxydsol untersucht. Beide Fällungen, kalt aus nicht zu verdünnter Lösung bewirkt, erwiesen sich bei der Röntgenuntersuchung als amorph, die Sole als krystallin. Sobald man die gefällte Tonerde altern läßt, nimmt sie ebenfalls die krystallmäßig geordnete Struktur an und zeigt dieselben Interferenzen wie das ultrafiltrierte Sol. Der Vorgang der Niederschlagsbildung verläuft demnach nicht über die Zwischenstufe des Sols.

Die Ordnungsgeschwindigkeit wird bei den Molekülen um so größer sein, je stärker unter sonst gleichen Bedingungen der Dipolcharakter ist. Die stärkste Ausbildung des Dipolcharakters zeigen die binären heteropolaren Verbindungen, die Ionengitter bilden. Bei solchen und ähnlichen Verbindungen ist es schwer, amorphe Niederschläge zur Beobachtung zu bringen. Dem entgegengesetzten Grenzfalle nähern wir uns im Falle der Hydroxydsole und Hydroxydniederschläge drei- und vierwertiger Elemente. Das Experiment lieferte im Falle des $Zr(OH)_4$ und $Th(OH)_4$ sowie des AsS_3 auch bei Solen amorphes Material. Überlegungen dieser Art werden auch herangezogen, um biologische Erscheinungen, insbesondere das Wachstum in der organisierten Welt dem Verständnis näher zu bringen.

In diesem Zusammenhang sei auf HABERS Deutung der Adsorptionskräfte hingewiesen. Die im Krystallinnern herrschende Symmetrie wird an der Oberfläche gestört, es entstehen dadurch Restvalenzen, welche die Bindung der adsorbierten Moleküle bewirken.

Elektronenabgabe bei chemischen Reaktionen.

Die großen Erfolge, welche das Studium der Ionisationsvorgänge in den Flammen, darunter auch das der Elektronenbildung in der Explosionszone mit sich brachte, trugen sicherlich mit dazu bei, daß HABER und JUST sich dem Studium des Austrittes der negativen Elektronen bei der Reaktion von Metallen mit Gasen zuwandten (1910). Sie konnten bei der Einwirkung der unedelsten Metalle auf die chemisch wirksamsten Gase freiwillige Aufladung und Abgabe von Elektronen beobachten. Mit sinkender Verwandtschaft der beteiligten Stoffe wird zunächst die freiwillige Aufladung wie die Zahl der abgegebenen Elektronen kleiner. Dann gesellen sich schwerere negative Träger den Elektronen zu. Auf der nächsten Stufe erscheinen nur noch diese geladenen materiellen Teilchen, zu deren Aussendung es kleiner beschleunigender Spannungen bedarf.

Quantentheoretische Überlegungen.

Die Beschäftigung mit den Erscheinungen der Elektronenabgabe bei chemischen Reaktionen führte HABER zu einigen theoretischen Überlegungen über die quantentheoretische Berechnung von Bildungswärmen und im Zusammenhang damit zur Frage nach der atomaren Konstitution der Metalle. Er fand eine interessante Beziehung zwischen den ultraroten und den ultravioletten Frequenzen bei Metallen, zu deren Deutung er die Auffassung der Metalle als aus Elektronen und Ionen aufgebauten Gittern entwickelte. Sowohl diese Anschauung, wie seine Überlegungen über die theoretische Berechnung von Reaktionswärmen wirkten im höchsten Maße anregend für die darauf einsetzende umfangreiche theoretische Durcharbeitung dieses Gebietes, an der er selber regen Anteil genommen hat. Hierher gehören seine Überlegungen über die Berechnung von Wärmetönungen mit der Hilfe des nach ihm und BORN genannten Kreisprozesses sowie seiner Berechnung der Hydratationswärme auf Grund elektrostatischer Überlegungen.

Chemilumineszenz und Berechnung der Dissoziationsarbeit von Molekülen.

Die Fortführung der Arbeiten über die Flammen führte HABER zum Studium der Chemilumineszenzen. Bei einer Flamme ist die innerste Zone der stehenden Explosionen das kälteste Gebiet von nur 1500—1600°. Trotzdem weist sie eine bevorzugte elektrische Leitfähigkeit und Leuchtvermögen auf, so daß die Annahme naheliegt, daß diese Lumineszenz chemischen Ursprungs sei. Zur experimentellen Prüfung wurde aus Na-Dampf und Cl_2, welche mit Stickstoff verdünnt waren, eine Flamme erzeugt, deren Temperatur unterhalb jener blieb, bei welcher der absolut schwarze Körper ein sichtbares Leuchten aussendet. Bereits bei 350° konnte das Auftreten einer Lumineszenz beobachtet werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden so gedeutet, daß die Verbindungswärme bei der Entstehung von Molekülen zunächst zur Bildung eines angeregten Moleküls verwendet wird. Solche angeregter Moleküle kehren in den unerregten Zustand zurück, indem sie ihre Energie durch Zusammenstoß anderen Molekülen übergeben. Auf diese Weise werden Na-Atome in einen angeregten Zustand gebracht, aus dem sie unter

Lichtemission in den Normalzustand zurückkehren.

Diese Feststellung des Mechanismus der Chemiluminescenz führte zu einer Methode zur Bestimmung der Dissoziationswärme von Molekülen, welche die Umkehrung der von FRANCK und seinen Mitarbeitern ausgearbeiteten Methode ist. Während bei FRANCK die Zerlegung der Moleküle durch angeregte Atome erfolgt und untersucht wird, welches Quant noch genügt, um Dissoziation zu erzeugen, wird hier umgekehrt festgestellt, welche Atome noch durch die an sie abgegebene Bildungswärme angeregt werden können.

So gelangte FRITZ HABER, dessen Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie in diesem Aufsatz durchaus nicht vollständig besprochen werden konnten, ausgehend von der Anwendung der Elektrochemie auf präparative organische Probleme, über die höchst erfolgreiche Bearbeitung fast aller Fragen der physikalischen Chemie zu den fundamentalen Problemen der theoretischen Physik.

Die Bedeutung Fritz Habers für die technische Chemie und die chemische Technik.

Von ERNST TERRES, Braunschweig.

Es ist eine schwere Aufgabe, die Verdienste eines noch in der Vollkraft des Lebens stehenden Mannes, dessen Lebensarbeit noch in voller Auswirkung begriffen und dem man in Verehrung und Freundschaft verbunden ist, objektiv und in richtiger Wertung darzustellen. Es ist für mich doppelt schwer, es augenblicklich, während meines Aufenthalts im Auslande, zu tun, wo mir alle Unterlagen fehlen. Wenn ich trotzdem den ehrenvollen Auftrag hiermit erfülle, so ist für mich einmal der Gedanke bestimmend, daß die seit Wochen bestehende Loslösung von der Heimat und ihren Menschen, von den heimatlichen Tagesfragen und den beruflichen Alltäglichkeiten, mir einen gewissen Abstand gibt, der Menschen und Dinge von ihrer Umgebung abhebt und sie frei von persönlichem Einfluß erscheinen läßt und dann ist es der persönliche Wunsch, als einer der älteren Schüler FRITZ HABERS an der Feier seines sechzigsten Geburtstages durch diesen Beitrag teilnehmen zu können.

Die Bedeutung FRITZ HABERS als Wissenschaftler und Techniker, als Lehrer und Forscher richtig zu würdigen, würde ein Eingehen auf seine zahlreichen Arbeiten unter Berücksichtigung ihrer persönlichen Note verlangen. Es sind jedoch nicht diese Einzelheiten, an die wir denken, wenn wir uns sein Bild vergegenwärtigen, sondern es ist die Gesamtheit seiner Persönlichkeit, die sich uns aufdrängt und in uns wirkt und die ihm und seinen Leistungen Fortbestand sichert. Diese Besonderheit seiner Erscheinung erfassen wir nur aus den großen Richtlinien, die für sein Schaffen und seine Auffassung grundlegend sind, und denen seine Arbeiten auch ihre großen Erfolge verdanken.

HABER war ursprünglich Technologe und für technische Chemie habilitiert. Die Einstellung auf die Ziele und Bedürfnisse der Technik ist ihm auch immer geblieben und bildet die innere Grundlage vieler seiner schönsten Arbeiten. Wenn er trotzdem auch in den theoretischen Disziplinen der Chemie eine Führerstellung errungen hat, und die theoretischen Fachvertreter ihn als einen der Besten ihres Kreises beanspruchen, so ist dieser Erfolg seiner besonderen Begabung und dem Bedürfnis, die inneren Zusammenhänge eines Problems zu erkennen und zu klären, entsprungen, wie auch das Ringen nach Klarheit und Sachlichkeit unter Beseitigung alles Unwesentlichen im Denken und Mitteilen einen unverkennbaren Zug seines Charakters darstellt. Diese zwei Seelen in seiner Brust sind für seine Entwicklung und seine Auffassung wissenschaftlicher und technischer Aufgaben maßgebend geworden. Das bringt er auch selbst in einem Vortrage über die Ammoniaksynthese zum Ausdruck, indem er hervorhebt, daß er die wissenschaftliche Erforschung der Grundlagen derselben als Ziel seiner Aufgabe angesehen habe, daß er aber kaum soviel Zeit und Mühe darauf verwandt hätte, wenn er nicht von der volkswirtschaftlichen Notwendigkeit der Lösung dieses Problems durchdrungen gewesen wäre.

Vor ihm bedeutete die technische Chemie für die meisten die Lehre der Verfahren und ihrer statistischen Bedeutung in der Wirtschaft eines Landes und der Welt. Er betrachtete dagegen als den Kernpunkt der technischen Chemie und chemisch-technischen Forschens die Übertragung exakter Forschung auf technische Aufgaben; er erkannte, daß ein Unterschied zwischen der theoretischen und technischen Chemie nur in der Aufgabestellung und in ihrer Beschränkung durch wirtschaftliche Gesichtspunkte besteht, und daß der chemisch-technische Unterricht, neben der Behandlung der wirtschaftlichen Zusammenhänge die eine Hauptaufgabe hat, das theoretische Verständnis und die wissenschaftlichen Grundlagen für die technischen Prozesse zu schaffen. Vorbildlich für diese Auffassung ist auch sein Buch über die Thermodynamik technischer Gasreaktionen, dem wir bis heute kein zweites dieser Art an die Seite stellen können.

Alle seine Arbeiten haben das eine gemeinsam, daß sie akute Probleme behandeln, seien sie rein wissenschaftlich oder technisch von Bedeutung, und daß sie in die Tiefe gehen. Dabei hat er die Problemstellung in ihrer ganzen Breite angefaßt und mit dem ganzen Rüstzeug modernster Forschung bearbeitet. Ich erinnere an seine glänzenden Arbeiten über die verschiedensten Wege, gebundenen Stickstoff zu erzeugen, die dann in der Ammoniaksynthese als dem wirtschaftlichsten Verfahren ihren Abschluß gefunden haben. So ist für die erst rein wissenschaftlichen Arbeiten die

wirtschaftliche Beurteilung der Möglichkeiten der Wegweiser geworden. Diese Verbindung des exakten Forschers mit dem abwägenden Wirtschaftler, der keine technische Möglichkeit außer acht läßt und keine Schwierigkeit übersieht und unterschätzt, hat aus ihm den großen Techniker gemacht.

Schon in seinen ersten Arbeiten, die er als Fünfundzwanzigjähriger im BUNTEschen Institut ausgeführt hat, sind die für ihn typischen Merkmale zu erkennen. Die Fragestellung ist noch von BUNTE beeinflußt, aber HABER geht darüber hinaus in die Breite und Tiefe. Die damals üblichen feuerungstechnischen Begriffe und Erklärungen befriedigen ihn nicht, der selbständige Forscher steht in ihm auf und führt ihn über seinen Lehrer BUNTE hinaus. Die Flamme ist für ihn nicht nur die Verbrennung eines gasförmigen Brennstoffes mit einem bestimmten Luftvolumen zu Rauchgas, er dringt in die inneren Vorgänge ein, und seine glänzenden Arbeiten über das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die thermodynamische Bestimmung der Flammentemperaturen sind ein Markstein in der Erforschung der Verbrennungserscheinungen geworden. Durch sie wird eine Bresche geschlagen, die neue Befruchtung in dieses alte Gebiet hineingetragen hat, und die sich auch feuerungstechnisch auswirkte. Es folgen weitere Arbeiten über die Gasgleichgewichte in Flammen bei Unter- und Überdruck, und der Innenkegel der Bunsenflamme wird als ein Gebiet bevorzugter Reaktionsfähigkeit erkannt. Durch seine Untersuchungen ergeben sich Unstimmigkeiten mit den bis dahin bekannten Werten der spezifischen Wärmen der Gase von LE CHATELIER und VON LANGEN, und nach Erscheinen seiner Thermodynamik technischer Gasreaktionen wird eine Neubestimmung als unumgänglich erkannt. Daneben laufen andere Arbeiten über Gasgleichgewichte, Reaktionskinetik, die Untersuchung von Gasen, die Lichtbrechung der Gase, die zum Gasinterferometer, einem heute unentbehrlichen Instrument der Gasuntersuchung geführt haben, und in derselben Entwicklungslinie liegt die Schlagwetterpfeife. Die Versuche über das Ammoniakgleichgewicht rollen die Frage der Katalysatoren auf, und die Bestimmung der Wärmetönung der Ammoniakbildung aus den Elementen und der spezifischen Wärmen des Ammoniaks bringen Aufklärung über Streitpunkte mit anderen Messungen. Dann tut er den für die moderne Entwicklung der chemischen Großindustrie fundamentalen Schritt, er beweist die technische Durchführbarkeit der Hochdrucksynthese. Das war eine Tat, die in den abgelaufenen zwei Jahrzehnten auf den verschiedensten Gebieten neue Fortschritte gebracht hat, und so steht er an der Spitze einer neuen Entwicklungsperiode der anorganischen und organischen Chemie. Unabhängig davon laufen seine elektrochemischen Arbeiten, die nach dem großen Erfolge der elektrochemischen Reduktion des Nitrobenzols und der Messung vagabundierender Ströme im Erdreich stets seine besondere Liebe gefunden haben. Das mag als Übersicht genügen, um zu zeigen, wie HABER bei seinen Arbeiten, ausgehend von einem technischen Hintergrund, in umfassender Weise mitten in die theoretische Chemie hineingeführt wird, und wie auch seine rein theoretischen Arbeiten in der geraden Linie seiner Entwicklung liegen. Es gibt kaum ein Gebiet der chemischen Wissenschaft, das durch ihn keine Förderung erfahren hätte, sei es durch eigene Forschungen, sei es durch Anregung zu Arbeiten anderer.

HABER hat nie abseits gestanden, sondern sein Schaffen spielt sich immer mitten auf der großen Fahrstraße seiner Zeit ab, bzw. hat er seine Arbeiten zu Fragen seiner Zeit gemacht. Er erkannte immer als einer der ersten, was uns not tut und in welcher Richtung die Entwicklung zu gehen hat. So konnte auch im Kriege keinem besseren Manne die Rohstoffabteilung des Kriegsministeriums anvertraut werden; seine umfassenden Kenntnisse der Rohstoffe und ihrer Zusammenhänge mit den Zwischen- und Endprodukten, sein allzeit produktiver Geist, verbunden mit einer nie erlahmenden Energie und Arbeitskraft, und seine nie versagende Kunst, Menschen zu führen und zu freiwilligen Höchstleistungen anzuspornen, haben diese Abteilung, die der Angelpunkt unseres damaligen Wirtschaftslebens und unserer inneren Widerstandskraft geworden war, zu einer hervorragenden und lebensfähigen Organisation ausgebaut. Er, der früher nur der Vater und väterliche Freund seiner Schüler und Mitarbeiter war, ist hier der vorsorgende Vater für Reich und Heer geworden.

Und als nach dem Kriege die große Entspannung kam und Kleinmut und Zusammenbruch sich auf alle Kreise und Gebiete ausdehnte, ist er nicht müde geworden, die großen Zukunftsaufgaben der Chemie und der deutschen chemischen Industrie vor Augen zu führen, hat er keine Mühe gescheut, für das Bestehen und die Erhaltung der Pflegestätten von Wissenschaft und Forschung einzutreten und auf die unverzügliche Bereitstellung von Mitteln bei Staat und Industrie eindringlich hinzuweisen; ohne die Gründung der Liebigstiftung und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft wären die schwersten Folgen auch tatsächlich unabwendbar und die Heranbildung des erforderlichen Nachwuchses für Industrie und Wissenschaft unmöglich gewesen. An dem Zustandekommen dieser Hilfsquellen hat er hervorragenden Anteil und der deutschen chemischen Industrie und chemischen Forschung unvergängliche Dienste geleistet. Eben das ist das Bezeichnende für sein Wesen, daß dort, wo er sich einsetzt, er es mit seiner ganzen Persönlichkeit tut, und daß er nie größer ist, als wenn es gilt, für die Allgemeinheit und seine Mitmenschen einen Weg zu finden und zu gehen; selbst anspruchslos, gegen Andere aber wohlwollend und fördernd, stets hilfsbereit und wegweisend.

Ich kenne auch kaum einen akademischen Lehrer, der es wie er verstanden hätte, so tief und dauernd den Weg zu den Herzen seiner Schüler zu finden. Für uns alle, die wir seine Schüler waren, ist er dauerndes Vorbild geworden, zu dem wir mit Dank für die uns stets in uneigennütziger Weise gegebene Führung und Förderung aufblicken. Wir sind stolz auf die Freundschaft, die er uns stets gehalten hat, und die Augenblicke, in denen wir uns auch menschlich fanden und nähertraten, sind für uns ein unvergänglicher Gewinn.

Nicht die Jahre sind das Entscheidende im Leben des Menschen, sondern die innere Schwungkraft und die Beweglichkeit des Geistes, und diese beiden sind in ihm in unverminderter Stärke; er ist mit uns jung geblieben. Der sechzigste Geburtstag bedeutet nur einen Abschnitt in seinem Leben. Wir hoffen und wünschen, daß er noch lange unter uns wirkt, denn wir brauchen Männer, die uns in der Reife des Lebens und in ihrem starken Glauben an die innere Kraft und den Wiederaufstieg unseres Volkes Führer sein können; Fritz Haber wird uns noch vieles zu sagen haben.

Zur Geschichte der Herstellung des synthetischen Ammoniaks.

Von Robert Le Rossignol, Harrow.

Schon im Jahre 1904 beschäftigte sich Haber mit der Gleichgewichtsbestimmung der Reaktion $2\,NH_3 \rightleftarrows 3\,H_2 + N_2$. Diese Arbeit wurde mit van Ordt unternommen und im Jahr 1905 veröffentlicht.

Hiermit wurde eigentlich der Grundstein zum späteren Ammoniakverfahren gelegt, obgleich im Hinblick auf die damaligen Kenntnisse eine Ausnützung als unausführbar erschien.

Trotzdem beschäftigte sich Haber weiter damit und beschloß im Jahre 1906 neue Nachforschungen anzustellen. Diese Arbeit wurde mit dem Verfasser dieser Zeilen unternommen, und zwar zuerst von der rein wissenschaftlichen Seite aus. Es sollte nochmals untersucht und festgestellt werden, ob die früheren Bestimmungen von Haber und van Ordt, die nicht mit der Nernstschen Wärmetheorie übereinstimmten, aufrechterhalten werden konnten oder ob neue und genauere Nachforschungen andere Werte ergeben würden.

Gleichzeitig übernahm auch Nernst die gleiche Arbeit (Z. anorg. Chem. 1904). Er führte die Untersuchungen bei rund 70 Atm. durch und erhielt noch niedrigere Zahlen als Haber, die jedoch so ziemlich mit seiner Wärmetheorie im Einklang standen, wenn man die damaligen Werte für Bildungswärme des Ammoniaks und die Konstante des Wasserstoffs in die Formel einsetzte. Im Hinblick auf die Nernstsche Arbeit unternahmen Haber und ich noch weitere Bestimmungen. Diesmal wurden die Versuche unter Druck von 30 Atm. gemacht und die Resultate stimmten sehr gut mit unseren früheren Bestimmungen unter atmosphärischem Druck überein und waren ungefähr zweimal so hoch als die von Nernst und Jost gefundenen Werte.

Mit diesen Ergebnissen war man nun in der Lage, zu übersehen, auf was für Ausbeute unter verschiedenem Druck und Temperaturen zu rechnen war. Die Berechnung gab die oben stehende Gleichgewichtstabelle.

Von dieser Tabelle ist es leicht zu ersehen, daß bei Druck von 200 Atm. (der damaligen Grenze für Hochdruckkompressoren) und bei einer Temperatur von ca. 600° C eine ansehnliche Konzentration von Ammoniak zu gewinnen wäre, vorausgesetzt, daß ein passender Katalysator gefunden würde.

t °C	% NH_3 im Gleichgewicht mit Stickstoff-Wasserstoffmischung $3\,H_2 + N_2$ unter Druck von Atm.			
	1	30	100	200
200	15,3	67,6	80,6	85,8
300	2,18	31,8	52,1	62,8
400	0,44	10,7	25,1	36,3
500	0,13	3,6	10,4	17,6
600	0,049	1,43	4,5	8,2
700	0,022	0,66	2,1	4,1
800	0,012	0,35	1,1	2,2
900	0,007	0,21	0,7	1,3
1000	0,004	0,13	0,44	0,9

Auch durch Herabdrücken der Reaktionstemperatur wurde die Menge Ammoniak, welche fabriziert wurde, für jeden Kubikzentimeter-Katalysator Raums erhöht und war damit die Möglichkeit gewonnen, einen kleineren Apparat zu verwenden, der mehr im Einklang mit einem Hochdruckapparat stand.

Die besten damals bekannten Katalysatoren waren Mangan und Nickel, und weniger gut als diese Eisen, sämtliche wirkten nur bei einer Temperatur von über 700° und sogar da nur langsam, so daß die Ausbeute von Ammoniak nur sehr gering war.

So lag die Sache 1907.

Im Jahre 1908 wurde die Arbeit nochmals aufgenommen, und zwar von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus. Einerseits liefen die Versuche dahinaus, einen Apparat zu bauen und ein Verfahren auszubilden, wobei mit den damals bekannten Katalysatoren ein technisches Resultat zu erzielen wäre, andrerseits galt es, einen besserwirkenden Katalysator zu finden, der natürlich die ersterwähnte Bestrebung wesentlich erleichtern würde.

Es genügte nicht, bei der ersten Methode den Druck allein zu erhöhen und das entstehende Ammoniak von den abziehenden Gasen zu absorbieren, sondern es mußte ein Verfahren ausgearbeitet werden, um das Ammoniak, ohne die Gase zu

entspannen, zu absorbieren oder zu verflüssigen und den übrigen ungebundenen Stickstoff und Wasserstoff nochmals dem Katalysator zu überführen, um Kompressionsarbeit zu sparen. Zu gleicher Zeit, und ebenfalls um Arbeit zu ersparen, sollten die heißabziehenden Gase aus dem Ofen ihre Wärme an die hereintretenden abgeben. Aus dieser Arbeit entstanden die Patente DRP. 235421 und 252275, welche auf Wunsch der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik auf deren Namen angemeldet wurden.

Es wurde ein kleiner technischer Apparat gebaut, aber die Versuche, die mit diesem unternommen wurden, waren enttäuschend und waren eben dadurch die Veranlassung, noch kräftigere Bestrebungen zur Entdeckung eines besseren Katalysators zu machen. Nach langem Suchen fand man schließlich Erfolg mit fein verteiltem Osmium, das sich sehr wirksam zeigte und bei Temperaturen bis unter 600° C noch katalytisch wirkte. Der Haken aber bei diesem Katalysator bestand darin, daß nur wenig Osmium auf der Welt vorhanden ist. Etwas später wurde Uran als ein ebenso wirksamer Katalysator gefunden.

Mit der Entdeckung des Osmiums als Katalysator kam HABER zu dem Gedanken, flüssiges Ammoniak in sehr kleinen Mengen herzustellen. Versuche in dieser Richtung glückten, und flüssiges Ammoniak wurde in Mengen von ungefähr 1 ccm hergestellt.

Zur selben Zeit, da die Versuche nach einem passenden Katalysator im Gang waren, wurde ein neuer, kleiner Apparat konstruiert und mit diesem technischen Modell, das einige 100 ccm flüssiges Ammoniak pro Stunde lieferte, wurde die Herstellung synthetischen Ammoniaks den Vertretern der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik vorgeführt.

Neben großen Schwierigkeiten, die sich von der wissenschaftlichen und technischen Seite immer wieder erhoben, hatte HABER noch von andrer Seite aus harte Kämpfe zu bestehen. Obwohl HABER eine Vereinbarung mit der Badischen über etwaige Erfindungen gehabt hat und ihm von ihr auch gewisse pekuniäre Unterstützung für Versuche gewährt wurde, so wurden seine Bestrebungen gerade im Hinblick zur Herstellung synthetischen Ammoniaks von dieser Firma fast während der ganzen Dauer der Versuche nur sehr skeptisch betrachtet, und zwar in solchem Maß, daß zu dem Zeitpunkt in der Entwicklung des synthetischen Ammoniaks, da Osmium als Katalysator schon entdeckt war, Geheimrat BERNTSEN in persönlichem Gespräch mit HABER diesem mitteilte, die Badische interessiere sich nicht für die Versuche.

Es ist Geheimrat ENGLER, Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe und Mitglied des Aufsichtsrats der Badischen, zu danken, daß die Fortschritte in der Entwicklung des Prozesses dem damaligen Vorsitzenden Herrn VON BRUNK mitgeteilt wurden, der dann auch mit seiner weitgehenden Voraussicht sofort die Bedeutung erkannte und persönlich nach Karlsruhe reiste, um sich selbst von der Herstellung des Ammoniaks zu überzeugen.

Von diesem Tag an stand das Direktorat den Versuchen mit wohlwollenderem, jedoch immer noch etwas skeptischem Interesse gegenüber.

Es war ein aufregender Tag, als im Juni 1908 zwei Vertreter der Badischen, Herr Dr. BOSCH und Herr Dr. MITTASCH, nach Karlsruhe kamen, um auf Einladung von HABER die ersten Versuche mit dem kleinen technischen Apparat zu sehen. Wie so oft bei wichtigen Vorführungen klappte etwas nicht. Ein Bolzen des Hochdruckapparates sprang beim Festschrauben, und die Vorführung mußte auf einige Stunden verschoben werden. Herr Dr. BOSCH kehrte nicht zurück, so daß nur Herr Dr. MITTASCH zugegen war, als zum erstenmal synthetisches Ammoniak mittels des kleinen technischen Modells in das Wasserglas stieg. Er drückte HABER begeistert die Hand und war von nun an ganz für den Prozeß gewonnen.

Die Badische übernahm nun unter der vorzüglichen Leitung der Herren Dr. BOSCH und Dr. MITTASCH die Riesenarbeit, den Prozeß für den Großbetrieb umzubauen. Das Resultat ihrer Arbeit sind die großartigen Betriebe von Oppau und Merseburg.

Zum Schluß dieser Zeilen möchte ich die Gelegenheit erfassen, meine tiefe Dankbarkeit für die mir von HABER gewährte Freundschaft auszusprechen. Selten ist es einem jungen Menschen, wie ich es damals war, verstattet, mit einem so hervorragenden Lehrer in so nahe Berührung zu kommen. Ein Lehrer, der durch seine eigene Begeisterung und Hingabe zur Arbeit seine Schüler mit sich riß und an den sie sich mit ihren Angelegenheiten wenden durften, und immer sicher sein konnten, einen aufrichtigen Freund und Ratgeber in ihm zu finden.

Kein Wunder, daß viele seiner Schüler noch heute mit Bewunderung und Begeisterung seiner gedenken und mit Dankbarkeit sich der Zeit erinnern, da sie ein Stück Weges mit ihm ziehen durften.

Fritz Habers Bedeutung für die Landwirtschaft.

Von M. v. WRANGELL, Hohenheim (Fürstin ANDRONIKOW).

Woher kommt es, daß HABERS Einfluß in Wissenschaft und Praxis so groß ist und sein Name jener kleinen Zahl von Forschern angehört, die auch außerhalb der Fachwelt Achtung und Bewunderung erwecken? Es liegt dies nicht nur daran, daß seine Arbeiten Gebiete betreffen, die an die Wurzeln des Lebens der Völker greifen, sondern darin, daß er, wie die Weisen der alten Zeit, nie die großen Zusammenhänge in Wissenschaft und Leben aus dem Auge verliert, sie vielmehr dort entdeckt, wo sie noch keiner sah. So meisterhaft er beim Experimentieren das Feine und Spezielle be-

herrscht und beim Denken in alle Schlupfwinkel der Tatsachen hineinleuchtet, so sind dies doch nur Vorpostenkämpfe zu größeren Schlachten. Daher kommt es, daß er nicht nur die Chemie seiner Zeit beeinflußt und beherrscht, sondern daß er auch die mit dieser im Zusammenhang stehenden Wissensgebiete befruchten kann.

Von Hause aus stand FRITZ HABER der Landwirtschaft eigentlich fern. In der Stadt aufgewachsen, tauchen technische Interessen sehr früh und sehr intensiv bei ihm auf; er beschäftigt sich während seiner Schulzeit mit chemischen und physikalischen Experimenten und meldet mit 12 Jahren sein erstes Patent an. Daneben nehmen ihn die deutschen Dichter gefangen; ein Band von GRABBE oder HÖLDERLIN steckt ihm während seiner Primaner- und Studentenzeit stets in der Rocktasche. Kurze Aufenthalte auf dem Lande hinterlassen nach Mitteilungen seiner Schwester keine bedeutsamen Eindrücke. Auf den üblichen Sommerreisen stehen philosophische, literarische und historische Gespräche im Vordergrund, zu denen die Natur einen Hintergrund bildet ohne zu stören.

Bestanden also zunächst kaum Beziehungen zur Landwirtschaft, so änderte sich dies seit HABERS Entdeckungen über die Gewinnung des Stickstoffs aus der Luft. Es ist charakteristisch für ihn, mit welcher Schnelligkeit er sich auf fernliegenden Gebieten zurecht findet, wenn die Arbeit oder persönliche Beziehungen ihn dahin locken. Zunächst ist es eine Art Einfühlung, dann setzen seine Begabung, seine Arbeitskraft und seine Energie ein und in kürzester Zeit ist das neue Gebiet geistig und praktisch erobert. So ging es auch mit der Landwirtschaft, sobald er in nähere Berührung mit ihr kam und der Wunsch in ihm erwachte, ihr zu nützen.

Halten wir einen Augenblick inne um einen Blick auf die Versorgung der deutschen Landwirtschaft mit Stickstoff zu werfen. Seit dem Auftreten LIEBIGS, dessen Feuergeist mit tiefstem Verständnis vor kurzem von seinem Bruder HABER gezeichnet wurde, war die deutsche Landwirtschaft darauf bedacht, die durch die Ernten ihren Böden entzogenen Pflanzennährstoffe wieder zu ersetzen. Man hatte eingesehen, daß die höhere Pflanze, so sehr sie des Stickstoffs bedarf, außerstande ist, ihn in freiem Zustande zu verwerten und daß nur der in chemisch gebundener Form im Boden vorhandene Stickstoff ihr von Nutzen ist. Freilich beanspruchen niedrigere pflanzliche Organismen Leistungen für sich, welche den höheren versagt sind; HELLRIEGEL u. a. wiesen auf die Fähigkeit der Bakterien hin, den Luftstickstoff in nutzbare Form überzuführen, doch nach anfangs hochgespannten Hoffnungen mußte man einsehen, daß diese stille Tätigkeit der Kleinlebewesen an Grenzen gebunden ist, die wir bislang durch unsere Eingriffe nicht nennenswert erweitern können. Man mußte also der höheren Pflanze um ihr Wachstum zu fördern, Stickstoffsalze zuführen.

Welche Stickstoffquellen standen zu jenen Zeiten der Landwirtschaft zur Verfügung? Da gab es neben den Wirtschaftsdüngern in erster Linie die natürlichen Salpeterablagerungen, deren Entstehung und Erhaltung jedoch von Ausnahmebedingungen abhängig sind. Ihr Vorkommen ist beschränkt auf die regenarmen Gebiete der Nordwestküste Südamerikas; die künstlichen Salpeterplantagen spielten daneben kaum eine nennenswerte Rolle. Im Inlande wurde als Abfallprodukt der trockenen Kohlendestillation das Ammoniak gewonnen, welches an Schwefelsäure gebunden als Ammonsulfat auf den Düngermarkt gelangte. Ums Jahr 1850, also zu Beginn des Auftretens von LIEBIG, wurden etwa 23000 Tonnen Chilesalpeter gefördert, im Jahre 1870 waren es schon 136000 und um die Jahrhundertwende betrug die Produktion von Chilesalpeter 1500000 und diejenige von Ammonsulfat 500000 Tonnen, so daß im Jahre 1913 schon etwa 200000 Tonnen reinen Stickstoffs von der Landwirtschaft verbraucht wurden.

Diese immer zunehmende Nachfrage nach Stickstoffsalzen macht es verständlich, daß die Besorgnis für die dauernde Beschaffung dieser lebensnotwendigen Produkte immer größer wurde. Die natürlichen Salpeterlager waren nicht unerschöpflich, und auch die Erzeugung von Ammoniak aus den Gasfabriken und Kokereien ließ sich nicht ins Unbegrenzte steigern. Es mehrten sich die Versuche, die darauf ausgingen, den Stickstoff der Luft in eine Form überzuführen, die für die Pflanzen verwertbar wäre. Diesem Ziele wurde auf verschiedenen Wegen zugestrebt, Wegen, die sich teils als aussichtsreich erwiesen, tels als technisch schwer gangbar wieder verlassen wurden. HABER war es vorbehalten, richtunggebend aufzutreten und mit einem Schlage diese Frage aus dem Gebiete theoretischen Spekulierens und mehr oder weniger ergebnislosen Experimentierens auf den Boden praktischer Durchführbarkeit zu stellen. Von anderer Seite wird derWerdegang dieser chemischen Großtat gewürdigt; hier sei angeführt, was HABER selbst in schlichter und um so eindrucksvollerer Weise darüber in seinem Vortrag beim Empfang des Nobelpreises in Stockholm am 2. Juni 1920 sagt: „Es handelt sich um einen chemischen Vorgang der einfachsten Art. Gasförmiger Stickstoff bildet mit gasförmigem Wasserstoff nach einfachen Mengenverhältnissen gasförmiges Ammoniak . . . Wenn es dennoch bis in unser Jahrhundert gedauert hat, ehe die Darstellung des Ammoniaks aus den Elementen gefunden wurde, so ist der Grund, daß ungewöhnliche Arbeitshilfsmittel benutzt und enge Bedingungen innegehalten werden müssen, wenn es gelingen soll, Stickstoff und Wasserstoff in erheblichem Maße zum freiwilligen Zusammentritt zu bringen, und daß eine Verbindung experimenteller Erfolge mit thermodynamischen Überlegungen erforderlich war."

Bei der *Ammoniakdarstellung* galt es nicht nur experimentelle und technische Schwierigkeiten, sondern auch die Vorurteile zu überwinden, die

sich auf Grund der bisherigen erfolglosen Bearbeitung dieser Frage eingestellt hatten. HABER hat, wenn auch häufig von Zweifeln umgeben, nie den Mut verloren, und immer an den Erfolg seiner Arbeit geglaubt. 1908 fand er die Unterstützung der Badischen Anilin- und Sodafabrik; 1910 gelang es zum ersten Male flüssiges Ammoniak in etwas größerer Menge herzustellen und 1913 konnte das Ammoniakwerk in Oppau eröffnet werden, welches eine jährliche Produktion von 45000 Tonnen Ammoniak zur Versorgung der Landwirtschaft in Aussicht nahm. Der Weltkrieg stellte neue Aufgaben an das junge Unternehmen, denen es, wie wir alle wissen, in vollem Umfange gerecht wurde. Erst nach dem Waffenstillstande konnte dann wieder an eine ausreichende Versorgung der Landwirtschaft mit Stickstoff gedacht werden. Inzwischen waren unter der Wirkung der Kriegsjahre die Erträge gesunken und es galt, alles daran zu setzen, um den deutschen Böden wieder das zu geben, dessen sie zur Hervorbringung guter Ernten bedurften. Es gelang der jungen Industrie bald, nicht nur den Stickstoffbedarf Deutschlands zu befriedigen, sondern auch darüber hinaus ihre Produkte in andere Länder zu verschicken und sich eine überragende Stellung auf dem Stickstoffmarkt der Welt zu erobern. Im Jahre 1926 betrug die Jahreserzeugung an gebundenem Stickstoff nach dem Haber-Bosch-Verfahren schon 450000 Tonnen, etwa das Doppelte von dem, was an Stickstoffsalzen auf anderem Wege gewonnen wird. Den Angaben der I. G. Farbenindustrie entnehmen wir, daß der deutschen Wirtschaft durch das Ammoniakverfahren fast eine Milliarde Goldmark jährlich erhalten wird. Die Denkarbeit *eines* Mannes im Verein mit seiner Experimentierkunst und derjenigen seiner Mitarbeiter haben es Deutschland ermöglicht, den Krieg zu führen und ermöglichen es ihm im Frieden reiche Ernten hervorzubringen.

Aus dem synthetischen Ammoniak lassen sich noch weitere Stickstoffverbindungen herstellen; ein Teil wird zu Salpetersäure oxydiert, aus welcher der dem Chilesalpeter entsprechende Natronsalpeter oder der Kalksalpeter gewonnen werden. Ferner kann aus Ammoniak und Kohlensäure durch Druckbehandlung bei erhöhter Temperatur Harnstoff hergestellt werden, welcher mit seinen 46% Stickstoff ein ganz besonders hochwertiges und ballastfreies Düngemittel darstellt. Endlich wird das Ammoniak nicht nur an Schwefelsäure, sondern auch an Salzsäure, Kohlensäure, Salpetersäure und Phosphorsäure gebunden, oder es werden auch Mischsalze wie z. B. Ammonsulfatsalpeter (Leunasalpeter) oder Kaliammonsalpeter hergestellt. In neuester Zeit gelangen Volldünger auf den Markt, welche neben Stickstoff noch die andern Pflanzennährstoffe Kali und Phosphorsäure enthalten; es sei hier besonders der neue Volldünger „Nitrophoska" erwähnt, mit dem sehr gute Erfolge erzielt werden können. Alle diese Stickstoffdünger können wir als direkte Abkömmlinge oder auch als Agnaten oder Kognaten des Ammoniaks betrachten.

Wenn wir die Erträge des Deutschen Reiches vor 50 Jahren mit der Jetztzeit vergleichen, so sehen wir, daß eine Steigerung um etwa 100% eingetreten ist; 50% davon können wir sicher auf den Erfolg der Düngung, speziell der Stickstoffdüngung, zurückführen, während die andern 50% durch Verbesserung des Saatgutes und vollkommenere Bodenbearbeitung hervorgerufen sein mögen. Von den Pflanzennährstoffen wirkt der Stickstoffdünger am intensivsten, auch Kali und Phosphorsäure steigern die Erträge, jedoch lange nicht im gleichen Maße; die Höhe unserer Ernten wird in erster Linie von der *Stickstoffdüngung* bestimmt. Dabei müssen wir in Betracht ziehen, daß im deutschen Reich im Durchschnitt noch viel zu wenig mit Stickstoff gedüngt wird. Es entfielen verschiedenen Berechnungen zufolge auf 1 ha Ackerland 1890 etwa 1,6 kg; 1913 6 kg; 1924/25 16,8 kg; 1927/28 18,7 kg Stickstoff; und rechnet man den in Stallmist und Gründüngung zugeführten Stickstoff noch hinzu, so erhöhen sich diese Zahlen um etwa 3 kg. Diese Stickstoffdüngung müssen wir als eine viel zu geringe betrachten; in fortschrittlichen Wirtschaften wendet man das Doppelte oder auch 3fache dieser Mengen an und erreicht noch nicht die Grenze der Rentabilität.

Je nach Boden und Bodenbearbeitung ist natürlich die Möglichkeit der Ertragssteigerung durch eine Stickstoffdüngung verschieden. Vergleicht man die Angaben von Düngungsversuchen, die in den verschiedensten Teilen Deutschlands angestellt wurden, so können wir auch bei vorsichtiger Behandlung des Versuchsmaterials folgende Ertragssteigerungen durch 1 kg Düngerstickstoff annehmen:

Mehrertrag durch 1 kg Stickstoff bei verschiedenen Kulturpflanzen.

Getreide	Kartoffeln	Zuckerrüben	Heu
10—30 kg	60—180 kg	60—150 kg	20—45 kg

Diese Zahlen geben uns einen Begriff darüber, welche Mehrernten wir erzielen könnten, wenn jährlich z. B. 200000 Tonnen Stickstoff mehr wie zur Zeit angewendet würden; auch bei wachsender Bevölkerungszahl könnten wir die Ernährung unseres Volkes sicherstellen.

Die *Eiweißversorgung* Deutschlands stellt eine ihrer wichtigsten Lebensfragen dar. Durch die Kraftfuttermittel haben wir vor dem Kriege jährlich etwa 100000 Tonnen Stickstoff eingeführt. Aus den Angaben von KUCZYNSKI und QUANTE (Statistische Grundlagen zu Deutschlands Versorgung mit Nahrungs- und Futtermitteln) läßt sich folgende Eiweißbilanz aufstellen:

Die Eiweißbilanz Deutschlands vor und nach dem Kriege.

	1909—1913		1920—1924	
	Jahresverbrauch in to.	davon v. Ausland	Jahresverbrauch in to.	davon v. Ausland
Zur menschlichen Ernährung . . .	2,1	27%	1,6	18%
Zur Tierfütterung	7,2	13%	4,5	4%

Die Kriegs- und Nachkriegszeit hat gezeigt, daß ein Wirtschaftssystem, welches auf der Fütterung von Auslandkraftfutter aufgebaut ist, verfehlt ist und daß das Ziel für die Zukunft die Erzeugung von Eiweiß und Futter auf eigenem Boden sein muß. AEREBOE sagt darüber, daß, wenn der starke Zukauf von Kraftfutter schon vor dem Kriege unrichtig war, er heute dreimal falsch ist. Die moderne *Grünlandbewegung* geht auf eine Vergrößerung des Wiesen-, Weiden- und Feldfutterbaues aus und setzt sich zum Ziel, die deutschen Tierbestände restlos selbst zu ernähren. Von den etwa 6 Millionen ha großen Grünlandflächen wird nur ein kleiner Teil wirklich neuzeitlich bewirtschaftet; ein großer Teil liefert nur geringe Erträge und minderwertiges Futter. Es ist jetzt wohl allgemein anerkannt, daß die Stickstoffdüngung das wirksamste Mittel ist, um den Ertrag und die Qualität des Futters zu erhöhen und um eigenes Kraftfutter in der Wirtschaft zu erzeugen, denn die in Form von Stallmist durch ausländische Kraftfutter dem Boden zugeführten Nährstoffmengen müssen jetzt durch Stickstoffsalze ersetzt werden. NEUBAUER machte im Jahre 1921 den Vorschlag, durch hohe Stickstoffgaben und frühzeitiges und häufiges Schneiden der Wiesen in der Wirtschaft ein eigenes Kraftfutter zu erzeugen. Es gelingt tatsächlich auf diesem Wege, sehr beträchtliche Mehrerträge an Heu zu gewinnen und das auf diese Weise gewonnene Rohprotein zu verdoppeln. Die betriebswirtschaftlichen Schwierigkeiten, die sich diesem Verfahren entgegenstellen, sind freilich groß. Was durch Erhöhung der Stickstoffdüngung in einem einzelnen Betriebe geleistet werden kann, soll ein Beispiel aus Hohenheim zeigen: Im Jahre 1911 wurde je Hektar Grünland nur 10,6 kg Stickstoff gedüngt; die Zahl der gehaltenen Kühe betrug 44, dazu mußten 9200 kg verdauliches Eiweiß in Form von Kraftfutter zugekauft werden. Im Jahre 1917 sank der Kraftfutteraufwand auf 1700 kg Rohprotein, dagegen wurde die Stickstoffdüngung auf 68 kg je Hektar gesteigert und trotz des stark eingeschränkten Kraftfutteraufwandes konnte die Zahl der Kühe auf 65 erhöht, der Milchertrag von 118000 kg auf 175000 gehoben werden.

Vielleicht wird in der Beurteilung der deutschen Wirtschaft die landwirtschaftliche Erzeugung häufig hinter diejenige der Industrie gestellt. Folgende Zusammenstellung, deren Zahlen uns die Zeitschrift „Wirtschaft und Statistik" lieferte, ist geeignet, das Verhältnis der landwirtschaftlichen Produktion zur Industrieerzeugung ins richtige Licht zu rücken:

Menge und Wert deutscher Erzeugnisse im Jahre 1926.

	Jahresproduktion		Wert in Mill. RM
Milch . . .	20152	Mill. Liter	4634
Brotgetreide	6,4	Mill. Tonnen	2332
Steinkohle .	145	Mill. Tonnen	2164

Durch diese kurzen Angaben ist ein Schlaglicht darauf geworfen, um welche Werte es sich bei der landwirtschaftlichen Produktion handelt und welche Steigerung durch eine erhöhte Stickstoffdüngung erzielt werden kann. Vorraussetzung für diesen Aufstieg ist eine befriedigende Belieferung mit Stickstoff, ausreichend in der Menge und erschwinglich im Preise. In der Hauptsache kann für Deutschland dieses Problem technisch und wirtschaftlich als gelöst betrachtet werden.

Die großen Verdienste HABERS sind von der Landw. Hochschule Berlin durch Verleihung des Doktors der Landwirtschaft ehrenhalber und von der Königl. Schwed. Akademie für Landwirtschaft in Stockholm durch Verleihung der Mitgliedschaft gewürdigt worden.

Das Interesse, das HABER für die Landwirtschaft faßte, erstreckte sich nun auf verschiedene Zweige in Praxis und Wissenschaft. Er tritt für die Einführung der Sojabohne in Deutschland ein, studiert bei seinem Aufenthalt in Japan deren Anbauverhältnisse und läßt verschiedene Sorten in Deutschland versuchen. Er nimmt lebhaften Anteil an der Frage der Phosphorsäureversorgung der deutschen Landwirtschaft, um so mehr als hier wissenschaftlich ein Problem vorliegt, das von ihm schon häufig bearbeitet wurde: die Konzentrierung unendlich verdünnter Stoffe, wie bei der Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff, oder bei der Goldgewinnung aus dem Meereswasser; bei der Phosphorsäure handelt es sich um die Verwertung sehr verdünnter Bodenlösungen durch die Pflanze. Das Jahr wissenschaftlicher Arbeit, das ich zwecks Verfolgung dieser Frage auf Aufforderung von Herrn Geheimrat HABER im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie verbrachte, wird mir unvergeßlich bleiben. Mit nie ermüdendem Interesse konnte er sich in landwirtschaftliche, pflanzenphysiologische und agrikulturchemische Fragen vertiefen. Häufig wurden in diesem Winter entweder aus dem Kreise seiner eigenen Mitarbeiter oder aus den Instituten für Biochemie und Biologie Probleme solcher Art angeschnitten, und immer war es HABER, der in der Diskussion den Kern der Sache hervorhob und neue, oft überraschende Gesichtspunkte hereinbrachte. Zusammen mit seinem Mitarbeiter, Dr. BRISKE, hat er in einer Arbeit über elektrische Kräfte an fest-flüssigen und flüssig-flüssigen Phasengrenzen die Frage der Anwendung von Glaselektroden behandelt, die für die Bestimmung der Reaktion des Bodens an Ort und Stelle von Bedeutung sein könnte; die praktische Seite der Frage ist bisher nicht weiter verfolgt worden. Auch die Schädlingsbekämpfung interessierte ihn; in diesem Zusammenhang ließ er zeitweise rein biologische Arbeiten in seinem Institute ausführen; leider konnte die Abteilung infolge der schlechten wirtschaftlichen Verhältnisse in Deutschland, durch die auch sein Institut in Mitleidenschaft gezogen wurde, nicht aufrecht erhalten werden. Sein Interesse für Pflanzenbau blieb aber bestehen. In seinem Garten in Dahlem erwuchsen unter seiner persönlichen Leitung die verschiedensten seltenen Bäume, Nutz- und Zier-

pflanzen, deren Akklimatisierung und Gedeihen er aufmerksam verfolgt. Auf seinem Gute im Allgäu sind seine Bestrebungen, diesen Betrieb neuzeitlich zu gestalten, von Erfolg begleitet; er bleibt nie am schon Erreichten stehen oder läßt sich am Lob der Nachbarn genügen, sondern ist immer wieder auf Vervollkommnung und Verbesserung bedacht; dabei schätzt er die Naturnahheit, innere Sauberkeit und den Idealismus dieses Berufes.

Die letztgenannten Dinge entfernen uns von der *Tätigkeit* HABERS und zeigen uns Züge seines *Wesens*. Das hier Geschriebene bliebe unvollständig, wenn es nicht auch vom Menschen HABER spräche. Seine Größe zeigt sich nicht nur darin, was er tut, sondern auch darin, wie er ist, und das zu einer Zeit und in einem Lande, wo die Not des Lebens es mit sich bringt, daß die Leistung sehr hoch und die Persönlichkeit zu wenig bewertet wird. Er selbst sagt in einem Gedichte seiner Jugendzeit beim Vergleich moderner Menschen mit Goetheschen:

„Die hatten noch, was uns allen gebricht
Die verlorene Diogenestonne.
Sie freuten sich nicht nur an rastlosem Tun,
Sie freuten in stillem Behagen
Sich heitren Sinns in sich beruhn!
Wir Toren, wir wollen's erjagen!
Und hätten wir Sonne und Sterne und Mond
Zur Zimmerbeleuchtung erangelt,
Was über den Goetheschen Menschen thront,
Der verklärende Schimmer, er mangelt!"

HABER fehlt er nicht, dieser verklärende Schimmer. Seine Freunde und seine Mitarbeiter kennen den Reichtum seines Herzens, seine Treue, Ritterlichkeit und Zartheit, seine Empörung über Unlauterkeit und Schlechtigkeit und die heitere Ruhe mit der er die Kleinlichkeit übersieht. Jüngeren gegenüber ist er von nie ermüdender Güte, immer bestrebt, ihnen Hoffnung zu geben und neue Wege zu weisen. Er hat kein Verständnis für Enge und Unduldsamkeit; er schätzt die Erlesenheit andersartiger Länder und Geister, doch seine ganze Liebe gilt dem deutschen Lande, hat er doch wie kein zweiter geholfen, daß dieses Land in schwersten Zeiten seine Kinder schützen und ernähren konnte. Die ganze Kulturwelt gedenkt mit Bewunderung und Respekt des großen Gelehrten an seinem sechzigsten Geburtstage, aus den deutschen Herzen aber strömen ihm Gefühle der Liebe und des Dankes entgegen und jede goldene Ähre bringt ihm einen Gruß von der von ihm so reich beschenkten deutschen Erde.

Fritz Habers Arbeiten über Anregung und Ionisierung durch chemische Reaktionen.

Von J. FRANCK, Göttingen.

In diesem Hefte, das zur Feier des sechzigsten Geburtstages von FRITZ HABER eine Übersicht seiner vielseitigen Arbeits- und Interessengebiete bringen soll, darf der Hinweis nicht fehlen, daß HABER einer der ersten war, der den innigen Zusammenhang zwischen Quantentheorie und Spektroskopie einerseits und den Wärmetönungen chemischer Reaktionen andererseits mit voller Klarheit gesehen hat. Als besonders markantes Beispiel dieser Einstellung können einige seiner Arbeiten dienen, die dem Studium der Chemilumineszenz und der durch chemische Reaktionen bewirkten Ionisation gewidmet sind. Der Beginn dieser Arbeiten reicht bis ins Jahr 1908, und wenn wir die nahe verwandten Arbeiten über die Flammen hinzurechnen wollen, noch viel weiter zurück; sie sind also zum Teil zu einer Zeit entstanden, in der die BOHRsche Atomtheorie (1913) noch nicht vorlag und die EINSTEINschen Folgerungen aus der Quantentheorie über Lichtelektrizität und Photochemie erst im Entstehen waren. Es bietet einen großen Reiz, ausgerüstet mit den heutigen Kenntnissen HABERS ältere und neuere Arbeiten über das genannte Gebiet zu studieren und festzustellen, daß jedesmal die neuesten physikalischen Erkenntnisse benutzt, ja die spätere Entwicklung zum Teil in ihnen vorausgeahnt worden ist. In der Form vorsichtig geäußerter Hypothesen findet sich mancher Deutungsversuch, der heute durch die Entwicklung der Atomtheorie glänzend gerechtfertigt worden ist. Trotzdem scheint es nicht angebracht, in den Spalten dieser Zeitschrift der historischen Entwicklung zu folgen, wir wollen lieber versuchen, die durch HABER aufgedeckten Zusammenhänge zwischen Anregung von Quantensprüngen und chemischen Reaktionen nach dem augenblicklichen Stand der Dinge zu schildern. Wenn wir so vorgehen, ist es bequemer, mit der grundlegenden Arbeit über Chemilumescenz anzufangen, die von HABER und ZISCH 1922 publiziert ist und die den Ausgangspunkt für viele weitere Untersuchungen gebildet hat, von denen die meisten und die wichtigsten in HABERS Institut ausgeführt worden sind.

Die Chemilumineszenz, d. h. das Auftreten von Lichtemission bei chemischen Reaktionen ist eine altbekannte Erscheinung, es sei z. B. an das Leuchten bei der Oxydation des Phosphors, beim Ozonzerfall usw. erinnert. Der große Schritt vorwärts über die alten Erkenntnisse hinaus, den HABER tat, besteht darin, daß er die Chemilumineszenz als eine Umkehrung der photochemischen Reaktionen oder besser der sensibilisierten photochemischen Reaktionen gedeutet hat und diese Deutung durch Experimente bewies, die unter einfachen und eindeutigen Bedingungen durchgeführt wurden. Was bedeutet diese Erkenntnis und welchen Wert hat sie für das Verständnis der chemischen Reaktionen? Das wird am ehesten klar, wenn wir uns den Vorgang der photochemischen Reaktionen an ein-

fachen Beispielen in Erinnerung rufen. Wir wählen dazu die photochemische Dissoziation von zweiatomigen Molekülen.

Die experimentelle Beobachtung zeigt, daß Lichteinstrahlung eine Dissoziation der (in unserm Falle zweiatomigen) Moleküle hervorruft, wenn 1. das Licht absorbiert wird und 2. das Quant gleich oder größer ist als die Dissoziationsarbeit.

Wenn der Dissoziationsprozeß ein mit dem Absorptionsakt direkt gekoppelter Elementarakt ist, so läßt sich die Ausbeute an dissoziierten Molekülen nach dem EINSTEINschen Äquivalentgesetz berechnen: Für jedes absorbierte Quant zerfällt ein Molekül. An den primären Zerfall können sich unter Umständen sekundäre Reaktionen der Zerfallsprodukte anschließen, dann kann durch Kettenreaktionen die Ausbeute weit über die nach EINSTEIN (für den Primärprozeß) sich ergebende hinausgehen.

In wohl den meisten Fällen ist der Dissoziationsprozeß nicht mit dem Absorptionsakt direkt gekoppelt, dieser überführt vielmehr das Molekül in einen energiereicheren sog. Anregungszustand. Die aufgenommene Lichtenergie kann dann als Fluorescenzlicht wieder ausgestrahlt werden oder bei Zusammenstößen mit andern Atomen oder Molekülen in Dissoziationsenergie oder auch in Energie der Wärmebewegung umgesetzt werden. In diesen Fällen wird man für die Primärreaktion eine Ausbeute an dissoziierten Molekülen erhalten, die kleiner ist als die aus dem Äquivalentgesetz sich ergebende. Anschließende Kettenreaktionen können, wie oben, die Gesamtausbeute vervielfachen.

Die sensibilisierte photochemische Dissoziationsreaktion schließlich ist eine solche, bei der nicht die Molekülsorte (A B), deren Dissoziation beobachtet wird, selbst die Lichtenergie absorbiert; die Energie wird vielmehr von einer zweiten Atom- oder Molekülsorte (C) aufgenommen und beim Zusammenstoß (an A B) abgegeben. Eine chemische Reaktion zwischen den AB- und C-Molekülen ist für das Eintreten dieses Prozesses nicht nötig; wenn sie vorliegt, bedeutet sie nur eine weitere Komplikation für die Deutung. Wollen wir den betrachteten Prozeß in den Symbolen von chemischen Formeln hinschreiben, so erhalten wir

$$C + h\nu = C^*,$$
$$C^* + AB = C + A + B.$$

(Mit C^* werden die durch das Licht angeregten energiereicheren C-Atome [oder Moleküle] bezeichnet.)

Bei der sensibilisierten photochemischen Dissoziation hat man wegen der verschiedenen Verwendungsmöglichkeit der Energie nicht zu erwarten, daß jedes von der Sorte C absorbierte Quant, das der Vorbedingung genügt $h\nu \geqq D_{AB}$ der Dissoziation von A B zugute kommt (D_{AB} ist das Symbol für die Dissoziationsarbeit des A B-Moleküls). Man wird also auch hier unter Umständen eine wesentlich kleinere Ausbeute der Primärreaktion erhalten, als das Äquivalentgesetz fordert. Die obigen Formeln geben nur einen der möglichen Reaktionsabläufe wieder.

Wenn Sensibilisatoren (Atom- oder Molekülsorte C) mit passend gelegenen Absorptionsgebieten vorhanden sind, kann die Grenzfrequenz bestimmt werden, deren Quanten gerade noch genügen, um A B-Moleküle zu zerlegen. Dann läßt sich aus der Gleichsetzung

$$h\nu_{min} = D_{AB}$$

die Dissoziationsarbeit der A B-Moleküle genau angeben. Bisher ist jedoch auf diese Weise noch kein genauer Wert von Dissoziationsarbeiten bestimmt worden, da die obige Vorbedingung sich schwer erfüllen läßt.

Nunmehr können wir zum Problem der Chemiluminescenz zurückkehren und uns klarmachen, was die HABERsche Behauptung aussagt, daß sie die thermodynamische Umkehrung der sensibilisierten photochemischen Reaktion darstellt. Beim Ablauf der sensibilisierten photochemischen Dissoziation wird Licht von C absorbiert und an A B weitergegeben, wobei eine *Dissoziation* von A B eintritt. Die Umkehrung ist dann eine *Aufbaureaktion* von A B, bei der die Bildungswärme von A B durch einen Stoß an C abgegeben wird und zur Anregung von C verwandt wird. C wird dann in Umkehrung zum Absorptionsakt ein Quant $h\nu$ aussenden können. Die Gleichungen würden dann lauten:

$$A + B + C = AB + C^*,$$
$$C^* = C + h\nu.$$

Man wird also chemisch die Bildung von A B und Aussendung von Licht durch C beobachten. Ebenso wie bei der photochemischen Dissoziation nur ein Teil der von C absorbierten Lichtquanten zur Dissoziation verwandt werden, wird auch hier nur ein Teil der frisch gebildeten Moleküle A B die Bildungswärme zur Anregung von C verwenden. Ein von den Versuchsbedingungen und von den Eigenschaften von A B und C sowie vom Druck abhängiger Anteil wird ohne Lichtemission in Wärmebewegung verwandelt. Für die Frequenzen des emittierten Lichts folgt wie oben, daß ν_{max} sich aus der Gleichung

$$D_{AB} = h\nu_{max}$$

berechnet. Eine spektroskopische Beobachtung von ν_{max} sollte eine Bestimmung von D_{AB} ermöglichen. Wie oben, ist diese Bestimmung von D_{AB} nur beim Vorhandensein von Akzeptoren der Bildungsenergie (C-Atomen) gegeben, die passend gelegene Anregungsstufen besitzen.

Das experimentelle Material über Chemiluminescenz, das HABER beim Beginn seiner Arbeit mit ZISCH vorfand, konnte ihm nur genügen, um zu zeigen, daß in Übereinstimmung mit der Überlegung nicht für jedes bei den Reaktionen sich bildende Molekül ein Lichtquant ausgesandt wurde; der durch die Gleichungen wiedergegebene Prozeß mußte unter den Bedingungen der älteren Experimente sogar ein sehr seltener sein. Wollte

man die Lichtausbeute steigern und eine genauere Prüfung der entwickelten Anschauung über Chemilumineszenz vornehmen, so mußten neue Versuche gemacht werden. Die Reaktionen mußten im Gase stattfinden, die Wärmetönungen bekannt sein. Ferner mußten C-Atome mit geeignet gelegenen Spektrallinien und bekannter Anregungsenergie verwandt werden. Allen diesen Bedingungen genügte die Bildung von NaCl aus gasförmigem Natrium und Cl_2 in einer Stickstoffatmosphäre. Die Beobachtung dieser Reaktion durch HABER und ZISCH geschah folgendermaßen: Ein Natriumdampfstrahl, der so niedrige Temperatur hatte, daß Temperaturleuchten vollständig ausgeschlossen war, wurde mit einem Chlorgasstrahl (in einer N_2-Atmosphäre) zusammengeführt. Es bildete sich Chlornatrium, das sich als Salz absetzte, und es trat eine Lichtemission auf, die sich spektroskopisch als Emission der D-Linien erwies.

Da die D-Linien von freien Natriumatomen und nicht von NaCl-Molekülen ausgesandt werden, zeigt das Resultat, daß freie Natriumatome in diesem Fall die Rolle der C-Atome übernehmen. Nehmen wir der Einfachheit halber an, daß in den Gasstrahlen Chloratome und Natriumatome sich träfen, so würde unser Gleichungssystem lauten:

$$\begin{aligned} Cl + Na + Na &= NaCl + Na^*, \\ Na^* &= Na + h\nu. \end{aligned}$$

In Worten: Ein Chlor- und ein Natriumatom reagieren miteinander zu NaCl und führen beim Stoß die Reaktionswärme an ein freies Natriumatom ab, das dabei zur Strahlung angeregt wird. In Wirklichkeit ist das Chlorgas zweiatomig, und HABER dachte daher an die Zwischenreaktion $Cl_2 + Na + Na = NaCl_2 + Na^*$. Durch neue ausgezeichnete Untersuchungen von POLANYI und Mitarbeitern hat sich gezeigt, daß der Prozeß etwas komplizierter ist.

Man hat als primären Prozeß

$$Cl_2 + Na = NaCl + Cl \qquad (I)$$

Dieser Prozeß verläuft ohne Chemiluminiscenz. Die so gebildeten Cl-Atome reagieren mit weiteren Natriumatomen in der oben geschilderten Weise. Eine weitere Komplikation kommt dadurch hinzu, daß auch viele Na_2-Moleküle vorhanden sind. Diese reagieren mit Cl-Atomen

$$\begin{aligned} Cl + Na_2 &= NaCl^* + Na, \\ NaCl^* + Na &= NaCl + Na^*, \\ Na^* &= Na + h\nu \end{aligned} \qquad (II)$$

($NaCl^*$ ist das Symbol für ein NaCl-Molekül mit viel Kernschwingungsenergie). Die von ihm ausgehende Strahlung ist im Ultrarot gelegen und daher unsichtbar. Zur sichtbaren Emission der D-Linien führen erst Stöße des stark schwingenden Kochsalzmoleküls mit freien Natriumatomen. Die Bildungswärme von NaCl aus Na_2 und Cl ist größer als die zur Anregung der Natriumatome zu verbrauchende, dagegen nicht groß genug, um Chlor oder in HABERS Experiment N_2 zur Emission von sichtbarer Strahlung zu veranlassen. Daher beobachtete man *nur* eine Emission der freien Na-Atome, d. h. die D-Linien.

Wir haben dieses Beispiel ausführlicher besprochen, da aus ihm ersichtlich ist, daß in seinen wesentlichen Zügen die Chemiluminescenz wirklich eine Umkehrung der sensibilisierten photochemischen Reaktionen darstellt, daß aber auch in dem besonders einfachen Fall der NaCl-Bildung eine Reihe verschiedener Elementarreaktionen zu berücksichtigen sind, die die Deutung oft recht erschweren. Dasselbe Bild bieten eine Reihe weiterer Reaktionen, die zum Teil von HABER selbst, zum Teil von einer Reihe anderer Autoren studiert worden sind. Am bekanntesten ist von diesen wohl die bei der Bildung von Wasserstoffmolekülen aus seinen Atomen anregbare Chemilumineszenz von Gaszusätzen geworden. Sie ist mit großem Erfolg von BONHOEFFER studiert worden. Wir müssen es uns hier versagen, näher auf diese Arbeiten einzugehen; es mag genügen, daß sie alle HABERS Grundgedanken bestätigen. Auch können wir nur erwähnen, daß HABER denselben Gedanken verwenden konnte, um viele von ihm und seinen Mitarbeitern schon viel früher gewonnene Resultate über Lichtemission und Ionisation im Reaktionskegel von Flammen nunmehr völlig zu deuten.

Etwas ausführlicher sollen zum Schluß nur noch die Arbeiten von HABER und JUST besprochen werden, die der Auslösung von Elektronen an reagierenden Metallflächen gewidmet sind und die schon 1910—12 erschienen sind. Sie sind besonders typisch für die oben skizzierte HABERsche Denk- und Arbeitsweise.

HABER und JUST stellten fest, daß feste und flüssige Alkalimetalle bei Reaktionen mit Halogenen, Phosgen usw. Elektronen emittieren. Die Versuche waren mit besonders großer Vorsicht ausgeführt, um zu vermeiden, daß Ionisationseffekte, die durch Zerplatzen von Flüssigkeitsoberflächen entstehen (Analogie zur Wasserfallelektrizität), so wie lichtelektrische Oberflächenionisation zu Täuschungen Anlaß geben könnten.

Die klar gegebene Deutung des Effektes lautete: Die molekulare Reaktionswärme ist größer als die lichtelektrisch bestimmte Abtrennungsarbeit eines Elektrons vom Metall, sie kann daher ausgenutzt werden, um Elektronen auszulösen. Die Deutung ist die gleiche, die man auch heute noch der Erscheinung geben muß. Klarer ist nur gegen damals durch HABERS neue Arbeiten der Übertragungsmechanismus der Energie geworden. Man wird nicht mehr einen mit dem Prozeß der Salzbildung direkt zusammenhängenden Vorgang vermuten, sondern wie bei den Gasreaktionen anzunehmen haben, daß frisch gebildete energiereiche Salzmoleküle die an der Reaktion noch unbeteiligte Oberfläche treffen, und daß die an das

Metall abgeführte Energie neben der Umformung in Wärme auch zur Elektronenemission verwandt werden kann. Die Analogie zur Chemilumineszenz ist vollkommen. Sowohl bei der Chemilumineszenz wie bei der chemisch ausgelösten Elektronenemission wird die molekulare Reaktionswärme durch Zusammenstoß an einen an der chemischen Reaktion unbeteiligten Partner abgegeben, der im ersten Fall zur Strahlung angeregt, im zweiten ionisiert wird.

Viele wichtige Probleme sind auf diesem Gebiet noch zu lösen. HABER aber hat den Zugang eröffnet und der weiteren Erforschung den Weg gewiesen. Mögen ihm und den anderen Mitgliedern seines Institutes auch auf diesem Felde noch viele schöne Erfolge erblühen.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. DR. ARNOLD BERLINER, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.